

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Макарчук Оксана Володимирівна

УДК 628.3:[661.183.1+661.183.4]-026.662

ДИСЕРТАЦІЯ

**Магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі
для очищення стічних вод**

05.17.21 – технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.В. Макарчук

Науковий керівник Донцова Тетяна Анатоліївна, кандидат хімічних наук, доцент

Київ 2018

АНОТАЦІЯ

Макарчук О. В. Магнітні наноконпозиційні сорбенти для очищення стічних вод. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 «Технологія водоочищення». – Національний технічний університет Країни «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

Дисертація присвячена створенню та дослідженню магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі (МС), розробці технології їх застосування для очищення стічних вод, дослідженню механізму адсорбції поліютантів різного генезису на МС та процесу магнітної сепарації відпрацьованих магнітних сорбентів.

В дисертації доведено перспективність поєднання адсорбції та процесу магнітної сепарації в очищенні стічних вод від різних поліютантів (барвників, ПАР, поліфосфатів) шляхом створення і використання магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі. Встановлено основні принципи створення МС.

Виявлено, що синтезовані різними методами (механо-хімічний синтез, спосіб співосадження, метод просочення) МС володіли більшою сорбційною властивістю по відношенню до барвників у порівнянні із окремими фазами наноконполітів, а відділення відпрацьованих сорбентів магнітною сепарацією відбувається із значно вищою ефективністю (мінімум втричі), ніж глинистого сорбенту. Показано, що введення стадії кислотної активації глинистого мінералу в процесі синтезу МС є недоцільним, так як не призводить до суттєвого підвищення сорбційної ємності останнього. За метод синтезу МС рекомендовано метод просочування, так як комполіти отримані даним характеризуються найвищою адсорбційною ємністю, що зумовлено утворенням мезопористої структури сорбенту (превалюючий діаметр мезопор 4-5 нм), та

найнижчою залишковою концентрацією завислих частинок відпрацьованого МС осадженого магнітною сепарацією.

Методом просочення було отримано МС на основі сапоніту, палигорськіту та спонділової глини з вмістом магнетиту 2 %, 4 %, 7 % і 10 %. Рентгенофазовий аналіз МС підтвердив стабільність мінеральних основ: сапоніту, палигорськіту та спонділової глини та магнітного модифікатора у складі отриманих композиційних сорбентів. За результатами рентгеноструктурного аналізу розмір кристалітів наночастинок Fe_3O_4 у складі МС перебуває у діапазоні 2-10 нм.

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що усі без винятку зразки МС характеризуються більшими площами питомої поверхні у порівнянні з нативними глинами. Порівняльний аналіз зразків МС, що містять Fe_3O_4 в кількості 2-7 %, свідчить про збільшення питомої поверхні за рахунок розвитку мезопористої структури при формуванні нанорозмірного шару магнітного модифікатора на поверхні пор глинистої матриці.

Згідно міжнародної класифікації IUPAC МС відносяться до мезопористих сорбентів, а за кривими розподілу пор за розмірами було визначено, що в МС з вмістом Fe_3O_4 2-7 % превалюючий діаметр пор становить близько 4 нм. Залежно від типу та пористої структури вихідної глини внаслідок модифікування нанорозмірним магнетитом спостерігаються різні закономірності зміни адсорбційних та структурних характеристик композитів на їх основі. При цьому у всіх випадках введення нанорозмірного магнетиту до матриці глинистих мінералів призводить до формування вторинної пористої структури та бімодального розподілу пор за розмірами і супроводжується збільшенням питомої поверхні та об'єму пор наноконпозиційних сорбентів.

Для синтезованих зразків МС, глинистих мінералів та магнетиту було досліджено основні магнітні характеристики: питому намагніченість насичення, коерцитивну силу та залишкову індукцію. При порівняння розмірів кристалітів магнетиту в МС та значеннями їх коерцитивної сили і питомої намагніченості насичення було встановлено наступні закономірності. По-

перше, магнетит, з розміром кристалів не більше 3 нм володів нульовим значенням коерцитивної сили. По-друге, для Fe_3O_4 при розмірі кристалітів не більше 10 нм характерне пропорційне зростання питомої намагніченості насичення і коерцитивної сили залежно від розміру кристалітів. По-третє, при розмірі кристалітів 17-18 нм магнетит мав високе значенням показника питомої намагніченості при занадто низькій коерцитивній силі та магнітній індукції. Встановлені закономірності пояснені зміною механізму перемагнічування від переорієнтації магнітних моментів (однодоменний стан) до зміщення доменних стінок (полідоменний стан), що відбувається приблизно при розмірі кристалітів 10 нм та перебуванням частинок розміром до 3 нм у суперпарамагнітному стані. Виходячи з цього, стабілізований на мінеральній матриці магнітний модифікатор був отриманий у вигляді нанорозмірних однодоменних частинок.

Дослідження МС методом Мессбауерівської спектроскопії показали, що на спектрах МС на відміну від спектрів глинистих мінералів присутні інтенсивні розширені секстети, які характерні для нанорозмірного магнетиту з розміром частинок не більше 10 нм та дублети, притаманні частинкам магнетиту у суперпарамагнітному стані. Було виявлено збільшення інтенсивності секстетів та зменшення інтенсивності дублетів при збільшенні розміру частинок та кристалітів магнетиту. Отже, було підтверджено, що магнетит був стабілізований на глинистому мінералі як у вигляді однодоменних частинок (розміром 5-10 нм), так й частинок з суперпарамагнітними властивостями, внесок яких зменшується при збільшенні вмісту Fe_3O_4 у складі композиту.

Внаслідок модифікування глинистих мінералів: сапоніту, палигорськіту та спонділової глини нанорозмірним магнетитом спостерігалось зростання питомої сорбційної ємності МС відносно барвників в 3-6 разів порівняно з нативними глинами та в 6-20 разів відносно магнітної рідини. У випадку адсорбції ПАР знайдено, що значення питомої адсорбції зразків МС в 4-7 разів є вищим у порівнянні зі складовими компонентами композиційних сорбентів. Значення питомої адсорбції МС відносно поліфосфатів, як й у попередніх

випадках, виявилось в 3-4 рази вищими порівняно з нативними глинами та магнітною рідиною. На всіх МС при сорбційному вилученні полютантів різної природи було виявлено синергетичний ефект, який пов'язаний з наступними факторами: утворенням додаткових активних адсорбційних центрів на поверхні пор глин внаслідок стабілізації нанорозмірного Fe_3O_4 на мінеральній матриці та розвитком мезопористої структури з утворенням мезопор середнього діаметру ~ 4 нм, який є співмірним з розміром молекул полютантів.

Математичне моделювання адсорбції полютантів різного генезису на МС та нативних глинах з використанням моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича показало, що адсорбція барвника катіонного типу достовірно описується рівнянням адсорбції Ленгмюра ($R^2 \approx 1$), вилучення аніонних забруднювачів (ПАР та барвника) відбувається відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра та Тьомкіна ($R^2 > 0,9$), а адсорбція поліфосфатів найбільш коректно узгоджується за моделями ізотерм Ленгмюра та Френдліха ($R^2 > 0,9$).

Експериментальні дані адсорбції барвників, ПАР і поліфосфатів були проаналізовані згідно математичних моделей кінетики псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Бойда-Адамсона. Оскільки коефіцієнт детермінації для моделі псевдо-другого порядку у всіх випадках виявився $R^2 \approx 1$, то дана математична модель найбільш достовірно описує процес адсорбції полютантів різного генезису на МС. При цьому виявлено, що лімітуюча стадія адсорбції, барвників, ПАР та поліфосфатів – міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії. Також показано, що кінетику адсорбції ПАР вдало описує й дифузійна модель Бойда-Адамсона. Це дозволило припустити, що на адсорбцію ПАР додатково впливає дифузія в середині пористої структури МС.

Розраховані термодинамічні параметри ΔG^0 (від -1 кДж/моль до -4 кДж/моль) та ΔH^0 (-(15-23) кДж/моль) свідчать про фізичну природу взаємодії всіх полютантів з МС та екзотермічність адсорбції. Збільшення від'ємного значення зміни ентропії ΔS^0 за модулем щонайменше в 3 рази для МС

порівняно з глинами підтвердило вищу енергію електростатичної взаємодії магнітних нанокompозитів з поліюгантами різного генезису.

Методом Паретто-оптимальної точки та за функцією бажаності Харрінгтона встановлено, що раціональна кількість магнітного нанорозмірного модифікатору у складі МС становить 4-7 %.

Процес магнітної сепарації був досліджений в магнітному полі індукцією 66 мТл та в магнітному полі, індукція якого змінюється за градієнтом з 20 мТл до 200 мТл по висоті магнітного модуля. Виявлено, що магнітна сепарація інтенсивніше реалізується в магнітному модулі, для якого характерний розподіл індукції магнітного поля за градієнтом.

Відповідно до «Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення» від 12.10.2011 р., допустиме значення показника завислих речовин становить 300 мг/дм³. При застосуванні усіх досліджуваних МС даний показник був досягнутий за перші 5 хв магнітної сепарації. Відділення відпрацьованих сорбентів магнітною сепарацією забезпечило зниження вологості осадів приблизно в 4,5 рази.

На підставі отриманих результатів щодо магнітної сепарації МС розроблено конструкцію магнітного відстійника, яка дозволяє забезпечити ефективне очищення текучих середовищ за будь-якого вмісту завислих часток магнітного сорбенту, їх дисперсності та намагніченості.

Дослідження щодо регенерації відпрацьованих МС показали, що протягом десяти регенераційних циклів ступінь вилучення поліюганту знижується максимум на 2 %. Тобто, доведено, що МС володіють достатньою сорбційною активністю навіть після тривалої температурної регенерації.

Запропоновано ефективні, економічно вигідні та екологічно безпечні способи утилізації відпрацьованих МС у формі керамічної цегли (5 %-ва добавка до керамічної шихти) або клінкерних мінеральних добавок для бетону (7 %-ва добавка до шихти виробництва цементного клінкеру).

Розроблено принципову технологічну схему синтезу магнітних копозиційних сорбентів та очищення ним стічних вод. Розраховані техніко-

економічні показники вказують на високу рентабельність очищення стічних вод МС (214 %) та економічну вигоду від впровадження даної технології очищення, зумовлену мінімальними капіталовкладеннями та коротким періодом повернення капіталу (0,67 років). Собівартість очищення 1 м³ води МС виявилась в 33 рази нижчою порівняно з активованим вугіллям, що підтвердило раціональність впровадження даної технології водоочищення в умовах України.

Оцінено перспективність додаткового модифікування МС нанорозмірним MoS₂. Показано, що введення до складу МС третьої фази – нанорозмірного MoS₂ приводить до збільшення сорбційної ємності по відношенню до катіонних та аніонних барвників: у порівнянні з нативною глиною в 10 та в 53 рази, у порівнянні з МС на 20 % та в 4 рази, відповідно.

Синтезовані магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі засвідчили високу ефективність при очищенні стічних вод на ВАТ «ТЕКСТЕРНО», автомийки «Інтекс» та забезпечили відповідність стандартам при регенерації та очищенні мастил різної природи і біодизельного палива.

Результати дисертаційних досліджень впроваджено у навчальний процес у вигляді лабораторних робіт та окремих лекцій в дисципліні «Інноваційні неорганічні технології» для магістрів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Новизна роботи полягає в наступному. Вперше синтезовано магнітні наноконпозиційні сорбенти на основі глинистих мінералів (сапоніту, палигорськиту та спонділової глини) та наномангнетиту методом просочення та показано, що всі композити, отримані цим методом, є мезопористими з превалюючим діаметром мезопор 4-5 нм.

В результаті вперше проведених адсорбційних досліджень вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів на отриманих наноконпозитах виявлено синергетичний ефект адсорбції всіх поллютантів з водного середовища на композитах з вмістом наномангнетиту 4-7 %, що обумовлено утворенням додаткових активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації нанорозмірного мангнетиту Fe₃O₄ та розвитком мезопористої структури сорбентів МС.

Запропонований механізм адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на МС свідчить про фізичну природу адсорбції вказаних поллютантів і лімітування на стадії міжмолекулярної взаємодії сорбент-сорбат та додатковий вплив дифузії всередині пористої структури сорбенту у випадку ПАР.

Показано, що в результаті синтезу методом просочення нанорозмірний магнітний модифікатор на основі магнетиту стабілізується як у вигляді однодомених частинок, так й частинок з суперпарамагнітними властивостями, а саме: з мінімальними значеннями коерцитивної сили та залишкової магнітної індукції при задовільному значенні питомої намагніченості насичення, що гарантує високу керованість процесу магнітної сепарації.

Вперше проведена магнітна сепарація відпрацьованих МС показала високу ефективність їх відділення після процесу сорбції, що узгоджуються з теоретичними даними щодо поведінки магнітом'яких матеріалів та магнітних матеріалів середньої жорсткості.

Ключові слова: стічні води, магнітні наноккомпозити, синергетичний ефект, математичне моделювання, адсорбція, магнітна сепарація, магнітний відстійник.

Список публікацій здобувача

1. Михайленко Н. О., Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13–20. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, підготовка статті).
2. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Research bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”*. 2015. № 6. С. 109–114. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, підготовка статті).
3. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Сорбційне вилучення барвників з води наноккомпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і*

водоочисні технології. 2015. № 2(17). С. 62–72. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).

4. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters*. 2016. № 11:161. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).

5. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*. 2016. № 2. С. 1–9. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).

6. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical bulletin*. 2016. № 5(12). С. 515–523. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, аналіз експериментальних даних та підготовка статті).

7. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies*. 2016. № 13. С. 121–130. (Особистий внесок здобувача – робота над експериментальною частиною, аналіз отриманих результатів, підготовка статті).

8. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции поллютантов различного генезиса магнитным наноккомпозитом. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение*. 2017. № 2017/4(112). С. 22–27. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).

9. Makarchuk O., Dontsova T., Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. № 2017. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, обговорення результатів, підготовка статті).

10. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Perekos A.E. (Chapter 54: Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base. *Springer book “Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applicationns”*. 2017. № 195. С. 705–719.

(Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).

11. Makarchuk O., Dontsova T., Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *IEEE*. 2017. С. 263–268.

(Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень, аналіз результатів, підготовка статті).

12. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі: пат. 91147 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макаrchук О.В., Співак В.В., Астрелін І.М. № у 201315541; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).

13. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Співак В. В. № у 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка технології, проведення експериментальних досліджень, підготовка патенту).

14. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 України: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т. А. № у 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, експерименти, патентний пошук та оформлення патенту).

15. Магнітний відстійник: пат. 119810 України: МПК(2006) B03C 1/03; МПК(2006) B03C 1/08. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Мікульонок І.О. № у 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук та розрахунок параметрів конструкції, оформлення патенту).

16. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 України: МПК(2006.01) B01J 20/02; МПК(2006.01) C01G49/08. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Куліков Л.М. № у 201711567;

заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, проведення досліджень).

17. Makarchuk O., Dontsova T. Removal of spent nanocomposites sorbents by magnetic separation. *Nano Research & Applications*. 2018. № 4. С. 1-7. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз експериментальних даних, підготовка статті).

18. Макарчук О.В., Співак В.В. Процес очищення стічних вод від фенолу методом адсорбції на сапоніті. Матеріали IV Міжнародної (VI Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня 2012 р. К., 2012. С. 270.

19. Співак В.В., Астрелін І.М., Макарчук О.В., Гаращенко В.І. Магнітокерована сорбція полютантів сапонітом з водного середовища. *Хімічна технологія: наука та виробництво*: матеріали I Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р. Шостка, 2012. С. 53.

20. Макарчук О.В., Співак В.В. Очищення стічних вод від фенолу магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Екологія. Людина. Суспільство*: матеріали XV Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 26-30 вересня 2012 р. К., 2012. С. 42–44.

21. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі. Матеріали V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 9-11 квітня 2014 р. К., 2014. С. 188.

22. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 8-11 жовтня 2014 р. К., 2014. С. 120–122.

23. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту для водоочищення. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали II Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шотка, 27-29 листопада 2014 р. Шостка, 2014. С. 106–107.

24. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод від барвників магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Хімія і сучасні технології: матеріали VII Міжнародної наук.-тех. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених*, м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. С. 57–58.

25. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposition magnetic mineral adsorption materials. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 3rd International research and practice Conference*, с. Lviv, 26-29 august 2015 year. Lviv, 2015. P. 136.

26. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітними композитами на основі сапоніту та магнетиту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали III Міжнародної наук.-практ. конф.*, м. Київ, 28-30 грудня 2015 р. К., 2015. P. 134–136.

27. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies: materials of II Ukrainian-Polish scientific conference*, с. Kiev, 2-4 december 2015 year. Kyiv, 2015. P. 56.

28. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *WaterLand-2016: materials of 1-st International scientific conference*, с. Kaunas, 6-12 june 2016 year. Kaunas, 2016. P. 25.

29. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Створення магнітних сорбентів на мінеральній основі для очищення стічних вод від органічних поліутантів. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 175–176.

30. Квашук В.В., Макарчук О.В. Адсорбційна очистка відпрацьованого масла магнітокерованими глинистими сорбентами. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 52.

31. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents in processes of water treatment. *Nanotechnology and Nanomaterials:*

materials of 4th International research and practice Conference, c. Lviv, 24-27 august 2016 year. Lviv, 2016. P. 157.

32. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nanotechnologies: materials of 4th International Conference*, c. Tbilisi, 24-27 october 2016 year. Tbilisi, 2016. P. 138.

33. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for anionic surfactants removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects: materials of IV International Scientific and Technical Conference*, c. Kiev, 26-28 october 2016 year. Kyiv, 2016. P. 36–38.

34. Квашук В.В., Макаrchук О.В. Адсорбційне очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композитами на основі палигорськіту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної наук.-практ. конф.*, м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р. К., 2016. С. 120–121.

35. Макаrchук О.В., Кримець Г. В. Очистка відпрацьованого масла магнітокерованими сорбентами. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: матеріали III Міжнародної наук.-тех. конф.*, м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р. Шостка, 2016. С. 78.

36. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции анионного ПАВ магнитным наноккомпозитом. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф.*, м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 24–26.

37. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А. (2017). Сорбційні властивості композиційних сорбентів Сапоніт- Fe_3O_4 - MoS_2 . *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф.*, м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 8.

38. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композиційними сорбентами. *Хімія та сучасні*

технології: матеріали VIII Міжнародна наук.-тех. конф., м. Дніпро, 26-28 квітня 2017 р. Дніпро, 2017. Р. 127–128.

39. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 5th International research and practice Conference*, с. Chernivtsi, 23-23 august 2017 year. Chernivtsi, 2017. P. 205.

40. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for polyphosphates removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects: materials of V International Scientific and Technical Conference*, с. Kyiv, 26-27 october 2017 year. Kyiv, 2017. P. 41–43.

41. Makarchuk O., Dontsova T., Kulikov L., Kvashuk V. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies: materials of III Ukrainian-Polish scientific conference*, с. Kyiv, 12-14 december 2017 year. Kyiv, 2017. P. 173.

42. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Очищення біодизельного палива магнітним наноконпозиційним сорбентом на мінеральній основі. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 7–8.

43. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Наноконпозиційні сорбційні матеріали. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 17.

ANNOTATION

Makarchuk O. V. Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base for wastewater treatment. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Technical Sciences by specialty 05.17.21 – Technology of water purification. National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the creation and research of magnetic nanocomposite sorbents on mineral base (MC), the development of technology of their

use for wastewater treatment, the study of mechanism of adsorption of different pollutants of on the MC and the process of magnetic separation of spent magnetic sorbents.

In the dissertation the prospects of combination of adsorption and magnetic separation in wastewater treatment from various pollutants (dyes, surfactants, polyphosphates) by creating and using of magnetic nanocomposite mineral sorbents were proved. The basic principles of creation of MC are established.

It was revealed that the synthesized by different methods MC (mechano-chemical synthesis, precipitation method, impregnation method) have shown a greater sorption property concerning to dyes in comparison with separate phases of nanocomposites. The removing of spent sorbents by magnetic separation was occurred with a significantly higher efficiency (at least three times) than clay sorbent. It is shown that the introduction of the stage of acid activation of clay mineral in the process of synthesis of MC is inappropriate, since it does not lead to a significant increase of sorption capacity of the latter. The method of impregnation was recommended as a method of synthesis of MC, since the composites obtained by these way are characterized by the highest adsorption capacity due to the formation of mesoporous structure of sorbent (predominant mesopore diameter is 4-5 nm) and the lowest residual concentration of suspended particles of spent MC precipitated by magnetic separation.

MC based on saponite, palygorskite, and spondyle clay containing magnetite in amount of 2%, 4%, 7% and 10% were obtained by impregnation. The X-ray phase analysis of MC confirmed the stability of the mineral bases and magnetic modifier in the composition of sorbents. According to the results of X-ray diffraction analysis the crystallites size of Fe_3O_4 nanoparticles in MC is in the range of 2-10 nm.

By the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, it was established that all MC samples, without exception, are characterized by bigger values of specific surface area in comparison with native clays. Comparative analysis of MC samples containing Fe_3O_4 in amount of 2-7% indicates an increase of specific surface area due to the development of mesoporous structure caused by the formation of nanosized layer of magnetic modifier on the surface of pores of clay matrix.

According to the international classification IUPAC, MC are mesoporous sorbents, and in accordance to the curves of pores distribution in size, it was determined, that in MC with Fe_3O_4 content 2-7 % the average diameter of mesopores is about 4 nm. Depending on the type and porous structure of the initial clay as a result of modification by nanosized magnetite the different patterns of adsorption and structural characteristics change of composites on their basis are observed. In all cases, the introduction of nanosized magnetite into the matrix of clay minerals leads to the formation of a secondary porous structure and bimodal pore size distribution and is accompanied by an increase in the specific surface and pore volume of nanocomposite sorbents.

For synthesized MC samples, clay minerals and magnetite the main magnetic characteristics such as specific magnetization of saturation, coercivity and residual induction were investigated. On the basis of comparison of the sizes of magnetite crystallites in the MC and the values of their coercivity and specific magnetization of saturation, the following regularities were established. First, the crystallines of magnetite in the size of no more than 3 nm had a zero value of the coercive force. Secondly, for Fe_3O_4 with crystallite size not more than 10 nm, the increase of specific magnetization of saturation and coercivity proportionally depended on the size of crystallites. Third, the magnetite, which was characterized by the size of crystallites 17-18 nm, had a high value of specific magnetization at too low coercivity and magnetic induction. The established regularities are explained by the change in the mechanism of magnetization from the reorientation of magnetic moments (single domain state) to the displacement of the domain walls (polydomain state), which occurs approximately at the size of crystallites of 10 nm, and by the presence of magnetite particles in the size less than 3 nm in a superparamagnetic state. Therefore, magnetic modifier stabilized on mineral matrix was obtained in the form of nanoscale single-domain particles.

Investigation of MC by the Mossbauer spectroscopy method has shown that, in contrast to the spectra of clay minerals, in the MC spectra the intense expanded sextets, that are characteristic for nanosized magnetite with a particle size of not more

than 10 nm, and the doublets inherent to magnetite particles in a superparamagnetic state were indicated. An increase in the intensity of sextettes and a decrease in the intensity of doublets at increasing the particle size and magnetite crystallites was found. Thus, it was confirmed that magnetite was stabilized on a clay mineral in the form of singledomain particles (5-10 nm in size) and particles with superparamagnetic properties whose contribution decreases with increasing Fe_3O_4 content in the composite.

Due to the modification of clay minerals by nanosized magnetite, an increase in the specific sorption capacity of MC in relation to dyes was observed 3-6 times in comparison with native clays and 6-20 times in relation to a magnetic fluid. In the case of adsorption of surfactants it was found that the value of specific adsorption of MC samples was in 4-7 times higher compared with the composite sorbents components. The value of specific adsorption of MC in relation to polyphosphates, as in previous cases, was in 3-4 times higher compared to native clays and magnetic fluid. For all MC in the adsorption of pollutants of different nature, a synergistic effect was found which is associated with the following factors: the formation of additional active adsorption centers on the clay pore surface due to the stabilization of nanosized Fe_3O_4 on the mineral matrix and the development of a mesoporous structure with the formation of mesopores an average diameter approximately of 4 nm, which is proportional to the size of the pollutant molecules.

Mathematical modeling of adsorption of pollutants of different genesis on MC and native clays using Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevych models has shown that the adsorption of cationic dye is reliably described by the Langmuir adsorption equation ($R^2 \approx 1$), the removing of anionic pollutants (surfactants and dyes) occurs in accordance with the Langmuir and Temkin adsorption models ($R^2 > 0,9$), and the adsorption of polyphosphates is most correctly agreed with the models of Langmuir and Friedlich isotherms ($R^2 > 0,9$).

The experimental data of adsorption of dyes, surfactants and polyphosphates were analyzed in accordance with mathematical kinetic models of the pseudo-first and pseudo-second order and the Boyd-Adamson diffusion models. Since the

determination coefficient for the pseudo-second order model in all cases was $R^2 \approx 1$, this mathematical model most accurately describes the adsorption process of pollutants of different genesis on the MC. It was found that the limiting stage of adsorption of dyes, surfactants and polyphosphates is the intermolecular interaction between sorbent and pollutant with significant influence of the phenomenon of film diffusion on adsorption rate. It is also shown that the kinetics of surfactant adsorption successfully describes by the Boyd-Adamson diffusion model. This suggested that the adsorption of surfactant is additionally influenced by diffusion within porous structure of MC.

The thermodynamic parameters ΔG^0 (from -1 kJ/mol to -4 kJ/mol) and ΔH^0 (- (15-23) kJ/mol) indicated the physical and exotherm nature of adsorption on MC. An increase of negative value of entropy change ΔS^0 by modulus at least in 3 times for MC compared with clays confirmed the higher energy of electrostatic interaction between magnetic nanocomposites with polytutans of different genesis.

By the Pareto-optimal point method and by the Harrington desirability function it was found, that the rational amount of magnetic nanosized modifier in the MC is 4-7%.

The process of magnetic separation was investigated in magnetic field of induction of 66 mTl and in magnetic field whose induction varies through gradient from 20 mT to 200 mT in the height of magnetic module. It was found that magnetic separation is more intensively implemented in magnetic module, for which the distribution of induction of magnetic field through gradient is characteristic.

According to the "Rules for sewage reception to centralized drainage systems" of 12.10.2011, the permissible value of the index of suspended substances is 300 mg/dm³. When applied all examined MC this requirement was reached in the first 5 minutes of magnetic separation. The separation of spent sorbents by magnetic separation provided a reduction in the moisture content of sludge about 4,5 times.

Based on the results of the magnetic separation of the MC the design of the magnetic settler has been developed, which allows the effective cleaning of fluids

with any content of the suspended particles of magnetic sorbent, their dispersion and magnetization.

Studies on the regeneration of spent MC have shown that during ten regeneration cycles the degree of removal of pollutant is reduced by maximum of 2 %. That is, it was proved that MC have sufficient sorption activity even after prolonged temperature regeneration.

Efficient, cost-effective and environmentally safe ways of utilization of spent MC in the form of ceramic bricks (additive to the ceramic raw materials in amount 5 %) or clinker mineral additives for concrete (additive to the raw materials of cement clinker production in amount 7 %) are proposed.

The basic technological scheme of synthesis of magnetic composite sorbents and purification of wastewater is developed. The calculated technical and economic indicators have demonstrated a high profitability of wastewater treatment by MC (214%) and the economic benefits from the introduction of this treatment technology, due to minimal investment and a short return period of capital (0,67 years). The cost of treatment of 1 m³ of water by MC was in 33 times lower compared to using of activated carbon, which confirmed the rationality of the implementation of this technology of water purification in Ukraine.

The perspective of additional modification of MC by the nanosized MoS₂ was estimated. It was shown that the introduction of the third phase nanosized MoS₂ into the MC leads to an increase in sorption capacity in relation to cationic and anionic dyes in comparison with native clay in 10 and 53 times, compared with MC for 20% and in 4 times, respectively.

The synthesized magnetic nanocomposite sorbents on mineral basis showed a high efficiency at wastewater treatment at OJSC "TEXTERNO", car wash "Intek" and ensured compliance with the standards for regeneration in purification of oils of various nature and biodiesel fuel.

The results of the dissertation research are implemented in the educational process in the form of laboratory works and individual lectures in the discipline

"Innovative inorganic technologies" for masters of specialty 161 "Chemical technologies and engineering".

The novelty of the work is as follows. Magnetic nanocomposite sorbents were synthesized for the first time on the basis of clay minerals (saponite, palygorskite and spondyle clay) and nanomagnetite by impregnation method, and it was shown that all composites obtained by this method are mesoporous with mesoporous predominant diameter of 4-5 nm.

As a result of the first adsorption studies carried out on removing of dyes, surfactants and polyphosphates on nanocomposites the synergistic effect of adsorption of all the pollutants from the aqueous medium on the composites containing 4-7% nanomagnetite was detected due to the formation of additional active adsorption centers on the clay pore surface due to the stabilization of the nanosized magnetite and the development of the mesoporous structure of sorbents MC. The proposed mechanism of adsorption of dyes, surfactants and polyphosphates on MC shows the physical nature of adsorption of these pollutants and the limitation at the intermolecular interaction step between sorbent and pollutant and the additional diffusion effect inside the porous sorbent structure in the case of surfactant.

It is shown, that as a result of synthesis by a method of impregnation a nanosized magnetic modifier based on magnetite is stabilized both in the form of single domain particles and particles with superparamagnetic properties, namely: with minimum values of coercivity and residual magnetic induction, with satisfactory specific magnetization of saturation, which guarantees high controllability of the magnetic separation process.

The magnetic separation of spent MC, held for the first time, showed the high efficiency of their separation after the sorption process, that consistent with the theoretical data about behavior of soft magnetic materials and magnetic materials of medium hardness.

Key words: wastewater, magnetic nanocomposites, synergistic effect, mathematical modeling, adsorption, magnetic separation, magnetic settler.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ	27
ВСТУП.....	28
РОЗДІЛ 1 ХАРАКТЕРИСТИКА СТІЧНИХ ВОД , ЗАБРУДНЕНИХ БАРВНИКАМИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ ТА ФОСФАТАМИ, ТА ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЇХ ОЧИЩЕННЯ	35
1.1 Барвники, поверхнево-активні речовини та фосфати як найпоширеніші забруднювачі водних об'єктів та їх вплив на довкілля	35
1.1.1 Характеристика стічних вод, що містять барвників	35
1.1.2 Поверхнево-активні речовини та забрудненні ними водні об'єкти.	37
1.1.3 Фосфатовмісні виробничі стічні води	39
1.2 Методи очищення води від барвників, поверхнево-активних речовин та фосфатів	41
1.2.1 Очищення стічних вод текстильних підприємств від барвників.....	41
1.2.2 Знешкодження стічних вод, забруднених ПАВ	42
1.2.3 Видалення фосфатів зі стічних вод.....	43
1.3 Застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від полютантів різного генезису.....	44
1.3.1 Вилучення органічних забруднювачів.....	45
1.3.2 Видалення неорганічних полютантів.....	49
1.4 Шляхи підвищення сорбційної здатності та ефективності використання глинистих сорбентів.....	50
1.4.1 Фізичні методи підвищення сорбційної здатності глини	50
1.4.2 Хімічне модифікування глинистих сорбентів	51
1.4.3 Удосконалення процесів вилучення з очищених рідин відпрацьованих тонкодисперсних мінеральних сорбентів.....	53

1.5 Перспективність створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі для їх застосування у водоочищенні	56
1.6 Інші перспективні застосування магнітних матеріалів на основі глинистих мінералів.....	58
ВИСНОВКИ ДО ГЛАВИ 1	60
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	63
2.1 Характеристика вихідних матеріалів та реактивів	63
2.2 Характеристика політантів.....	65
2.3 Методи виявлення політантів у водних розчинах	67
2.3.1 Визначення концентрації барвників	67
2.3.2 Визначення вмісту ПАВ	68
2.3.3 Встановлення концентрації поліфосфатів.....	69
2.4 Створення магнітних композиційних сорбентів на мінеральній основі	69
2.4.1 Синтез магнітної рідини.....	69
2.4.2 Синтез магнітних композиційних сорбентів.....	71
2.5 Дослідження фізико-хімічних характеристик одержаних зразків сорбентів	72
2.5.1 Хімічний аналіз	72
2.5.2 Дослідження поверхні сорбентів методом скануючої електронної мікроскопії	72
2.5.3 Рентгенофазовий аналіз.....	73
2.5.4 Інфрачервона спектроскопія	73
2.5.5 Термічний аналіз	74
2.6 Дослідження пористої структури методом адсорбції-десорбції азоту..	74
2.7 Дослідження сорбційних властивостей магнітних наноконполітів	74
2.7.1 Дослідження кінетичних залежностей адсорбції політанів	74
2.7.2 Моделювання кінетики адсорбційного вилучення політантів з водних розчинів	75
2.7.3 Побудова ізотерм адсорбції на магнітокерованих сорбентах ...	78

2.7.4	Моделювання адсорбції за допомогою моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича	79
2.7.5	Вплив рН середовища на сорбцію полютантів синтезованими сорбентами.....	81
2.7.6	Визначення точки нульового заряду та густини заряду поверхні.....	81
2.7.7	Термодинамічні параметри адсорбції	82
2.7.8	Визначення концентрації феруму у водних розчинах після сорбційного очищення	83
2.8	Дослідження магнітних властивостей композиційних сорбентів.....	83
2.8.1	Визначення основних магнітних характеристик	83
2.8.2	Месбаурівська спектроскопія	84
2.9	Дослідження процесу магнітної сепарації відпрацьованих сорбентів ..	85
2.10	Оцінка розмірів частинок сорбентів турбідиметричним методом	86
2.11	Регенерація та утилізація осадів водоочищення.....	87
2.11.1	Визначення вологості осаду відпрацьованого сорбенту	87
2.11.2	Термічна регенерація відпрацьованих сорбентів	87
2.11.3	Утилізація у вигляді керамічної цегли	87
2.11.4	Визначення залишкового вмісту барвників методом хроматографії	88
2.11.5	Утилізація у формі мінеральної добавки до бетонів.....	88
2.12	Регенерація відпрацьованих мастил.....	88
2.12.1	Визначення раціональних технологічних параметрів.....	88
2.12.2	Регенерація відпрацьованих мастил	89
РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ МАГНІТНИХ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ НА ГЛИНІСТИХ ОСНОВАХ.....		
3.1	Вибір методу синтезу магнітних композиційних сорбентів	90
3.1.1	Елементний склад сорбентів на основі сапонітової глини.....	90

3.1.2 Фазовий склад отриманих композиційних сорбентів	91
3.1.3 СЕМ зображення нанокompозитів.....	93
3.1.4 Термічний аналіз сорбентів	95
3.1.5 Характеристика пористої структури сапоніту та композитів ...	95
3.1.6 Адсорбційні властивості досліджуваних сорбентів	98
3.1.7 Відділення відпрацьованих сорбентів в магнітних модулях...	101
3.2 Характеризація та властивості магнітних нанокompозиційних сорбентів на різних глинистих основах.....	102
3.2.1 Елементний склад композиційних сорбентів.....	102
3.2.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи	104
3.2.3 Дослідження поверхні сорбентів скануючою електронною мікроскопією	105
3.2.4 ІЧ-спектроскопія зразків сорбентів.....	109
3.2.5 Точка нульового заряду (ТНЗ).....	112
3.2.6 Пориста структура композиційних сорбентів.....	113
3.2.7 Магнітні властивості композитів та окремих їх фаз	117
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	125
РОЗДІЛ 4 ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ РІЗНОГО ГЕНЕЗИСУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТНИМИ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	129
4.1 Закономірності адсорбції	129
4.1.1 Кінетичні закономірності адсорбції полютантів різного генезису.....	129
4.1.2 Математичне моделювання кінетики адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів	133
4.1.3 Ізотерми адсорбції полютантів різної природи на магнітних сорбентах та окремих їх фаз	138
4.1.4 Характеристика ізотерм згідно класифікації Гільса	143

4.1.5 Математичне моделювання адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів	144
4.1.6 Термодинамічний аналіз адсорбційного вилучення полютантів на магнітних сорбентах	152
4.1.7 Залежність величини адсорбції від рН забрудненої води.....	157
4.2 Оптимізація складу магнітних композиційних сорбентів	160
4.3 Математичне моделювання статичної та динамічної адсорбції очищення стічних вод.....	163
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	169
РОЗДІЛ 5 ВИЛУЧЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МАГНІТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ МАГНІТНОЮ СЕПЕРАЦІЄЮ, ЇХ РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ.....	173
5.1 Магнітна сепарація відпрацьованих сорбентів	173
5.1.1 Кінетика седиментації відпрацьованих сорбентів.....	173
5.1.2 Вологість шламу відпрацьованих сорбентів	178
5.1.3 Структуруючий ефект прояснення водного середовища	179
5.1.4 Конструкція магнітного відстійника.....	180
5.2 Регенерація та утилізація відпрацьованих магнітних композиційних сорбентів	183
5.2.1 Термічна регенерація.....	183
5.2.3 Утилізація відпрацьованих та регенованих сорбентів	185
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	188
РОЗДІЛ 6 ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТНИМИ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА ЇХ ВИПРОБУВАННЯ	191
6.1 Принципова схема синтезу магнітних композиційних сорбентів та очищення ним стічних вод.....	191

6.2 Очищення реальних стічних вод створеними магнітними нанокompозитами	193
6.2.1 Вилучення барвників зі стічних вод текстильного виробництва.....	194
6.2.2 Адсорбція ПАР зі стічних вод автомийки.....	196
6.2.3 Очищення стічних вод від поліфосфатів стічних вод після санітарно-гігієнічного застосування.....	197
6.1.4 Підготовка питної води та очищення стічних вод міста Хмельницького.....	198
6.3 Техніко-економічні показники застосування МС.....	200
6.3.1 Розрахунок собівартості сорбенту	200
6.3.2 Техніко-економічні показники	203
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6	205
РОЗДІЛ 7 ІНШІ ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МАГНІТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ	207
7.1 Очищення мастил та біодизельного палива	207
7.1.1 Регенерація відпрацьованих мастил	207
7.1.2 Очищення біодизельного палива.....	210
7.2 Синтез композиційних сорбентів MCSp-7-MoS ₂	211
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7	214
ВИСНОВКИ.....	216
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	219
ДОДАТКИ.....	236

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

ПАР – поверхнево-активних речовин

МС – магнітний наноконпозиційний сорбент на мінеральній основі

СВ – стічні води

ХСК – хімічне споживання кисню

СЦВВ – системи централізованого водовідведення

ГДК – гранично допустима концентрація

НА – нафтові кислоти

ЗМП – зовнішнє магнітне поле

КЧ – кислотне число

ТНЗ – точка нульового заряду

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Надзвичайна різноманітність виробничих процесів та постійно зростаючий перелік поллютантів в побутових стічних водах обумовлюють необхідність пошуку універсальної, легкокерованої та адаптованої до різних виробничих масштабів технології очищення стічних вод. Вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів, що характеризуються широким діапазоном негативного впливу як на організм людини і водні екосистеми, так і на якість вод, є сьогодні актуальним питанням. Серед багатьох методів, що використовуються для очищення стічних вод від барвників, ПАР та фосфатів, найперспективнішими вважаються сорбційні методи. Як сорбенти широкого використання набули активоване вугілля та синтетичні сорбенти (наприклад, силікагель, алюмогель). Однак, використання активного вугілля та синтетичних сорбентів у великому масштабі є економічно обтяжливим, тому створення нових ефективних і недорогих сорбційних матеріалів є досить актуальним питанням і до теперішнього часу.

Серед недорогих сорбентів велику увагу привертають глиністі мінерали, які на порядок дешевші, ніж штучні (синтетичні) сорбенти, при цьому не поступаються останнім за ефективністю у вилученні органічних та неорганічних поллютантів з водних систем. Окрім цього, в Україні є багато родовищ з мільйонотонажними запасами різних глинистих матеріалів, зокрема, сапоніту, палигорськіту та спонділової глини. Проте, використання дешевих глинистих мінералів як сорбентів має і певні недоліки – це значні труднощі при відділенні відпрацьованого сорбенту від очищеної води. З метою позбавлення цього недоліку перспективним виглядає створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на основі глинистих сорбентів та магнетиту для поєднання адсорбційного очищення та швидкого вилучення відпрацьованих сорбентів методом магнітної сепарації. До того ж, модифікування глинистих матеріалів нанокристалічним магнетитом дозволить регулювати їх фізичні, хімічні і магнітні властивості, що призведе до отримання наноконпозиційних

сорбентів з високими адсорбційно-магнітними характеристиками та з невисокою вартістю, які швидко вилучаються магнітною сепарацією після завершення процесу сорбції.

Отже, поєднання високої адсорбційної ємності глинистих мінералів та магнітних властивостей магнетиту дозволить отримати ефективні магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі та створити на їх основі екологічно безпечну і економічно доцільну технологію очищення стічних вод від поллютантів різного генезису.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» у відповідності до Державних Програм України, що стосуються охорони навколишнього природного середовища (Закон України „Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки” № 2623-III від 11.07.2001 р. і № 2519-VI від 09.09.2010 р.), в рамках державних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України № 2801-п «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., ДР № 0115U002322), №2003-п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (2017-2018 рр., ДР № 0117U000262), ініціативної теми «Дослідження мезопористих структур на основі оксидів металів» (2012-2015 рр., № ДР 0112U000863) та міжнародного українсько-білоруського наукового проекту «Гетерогенні металоксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017 р., № ДР 0117U006379) в яких пошукач був виконацем.

Мета і завдання дослідження Метою роботи було наукове та технологічне обґрунтування створення та застосування магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі з високими сорбційними властивостями по відношенню до поллютантів різного генезису (барвників,

поверхнево-активних речовин та поліфосфатів) та магнітними характеристиками, що забезпечують їх швидке вилучення з води магнітною сепарацією.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- обґрунтувати принципи створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі (МС) та запропонувати метод їх синтезу поряд з оптимізацією їх складу та визначенням фізико-хімічних, структурних, магнітних та адсорбційних властивостей;
- визначити кінетичні закономірності, термодинамічні параметри та встановити механізм адсорбції з водного середовища поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів) на МС;
- дослідити процес магнітної сепарації відпрацьованих МС з очищеної води та розробити конструкцію магнітного відстійника;
- провести випробування МС (застосування, регенерація та утилізація) в умовах діючих підприємств та запропонувати ефективні та екологічно безпечні способи регенерації і утилізації відпрацьованих МС;
- розробити принципову технологічну схему синтезу магнітних композиційних сорбентів та очищення ними стічних вод, розрахувати техніко-економічні показники застосування МС у водоочищенні;
- розглянути перспективу МС в інших призначеннях, а саме, при регенерації відпрацьованих мастил та очищенні біодизельного палива, а також, за умови додаткового модифікування МС нанорозмірним MoS₂ визначити його сорбційні властивості до барвників.

Об’єкт дослідження – синтез магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі та процес очищення ними стічних вод від поллютантів різного генезису.

Предмет дослідження – технологія синтезу магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі; фізико-хімічні закономірності сорбції барвників, поверхнево-активних речовин та

поліфосфатів з водних систем магнітними наноконпозиційними сорбентами; технологічні параметри адсорбційного очищення стічних вод; вилучення відпрацьованого сорбенту з водного середовища магнітною сепарацією; регенерація та утилізація відпрацьованого сорбційного матеріалу.

Методи дослідження Дослідження фізико-хімічних властивостей, ідентифікація хімічного складу і фаз, визначення пористої структури глинистих мінералів, магнітного модифікатору та магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі (МС) проводилось з використанням рентгенофлуоресцентного аналізу (XRF), рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів (XRD), методу скануючої електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, диференціального термічного аналізу (ДТА); методу адсорбції-десорбції азоту.

Встановлення основних магнітних характеристик МС проведено методом Штейнберга, Мессбаурівської спектроскопії та моделюванням процесу магнітної сепарації.

Моделювання процесу адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів здійснено з використанням моделей кінетики (псевдо-першого та псевдо-другого порядків, дифузійної моделі) та ізотерм адсорбції (Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича).

Математична обробка вперше одержаних експериментальних даних здійснювалась за допомогою пакетів прикладних програм MathCAD, Origin та HyperChem.

Наукова новизна одержаних результатів

Вперше синтезовано магнітні наноконпозиційні сорбенти на основі глинистих мінералів.

1. Показано, що всі композити на основі сапоніту, палигорськиту та спонділової глини та нанорозмірного Fe_3O_4 , отримані методом просочення, є мезопористими з превалюючим діаметром мезопор 4-5 нм.

2. В результаті проведених адсорбційних досліджень вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів зі стічних вод на отриманих наноконпозиціях

вперше виявлено синергетичний ефект адсорбції всіх поллютантів з водного середовища на композитах з вмістом наномагнетиту 4-7 %, що обумовлено утворенням додаткових активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації нанорозмірного магнетиту Fe_3O_4 та розвитком мезопористої структури сорбентів МС.

3. Встановлено механізм адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на МС, який свідчить про фізичну природу адсорбції вказаних поллютантів і лімітування на стадії міжмолекулярної взаємодії сорбент-сорбат та додатковий вплив дифузії всередині пористої структури сорбенту у випадку ПАР.

4. Показано, що в результаті синтезу методом просочення нанорозмірний магнітний модифікатор на основі магнетиту стабілізується як у вигляді однодомених частинок, так й частинок з суперпарамагнітними властивостями, а саме: з мінімальними значеннями коерцитивної сили та залишкової магнітної індукції при задовільному значенні питомої намагніченості насичення, що гарантує високу керованість процесу магнітної сепарації.

5. Вперше проведена магнітна сепарація відпрацьованих МС показала високу ефективність їх відділення від очищеної води після процесу сорбції, що підтвердило теоретичні припущення щодо поведінки магнітом'яких матеріалів та магнітних матеріалів середньої твердості.

Практичне значення результатів дослідження

Розроблено технологічні засади синтезу магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі і очищення стічних вод від поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів), які є простими, легкокерованими та економічно доцільними. Проведені випробування запропонованої технології сорбційного очищення стічних вод автомийки ТОВ «Інтек» з використанням магнітних наноконпозиційних сорбентів в НТЦ «Укрводбезпека» (Київ), ПП «Кансталь» (м. Хмельницьк). Відповідні акти дослідно-промислових випробувань наведено в Додатках.

Запропоновано і апробовано конструкцію і алгоритм розрахунку магнітного відстійника, в якому досягається висока ефективність магнітної сепарації МС після процесу сорбції.

Розроблено спосіб утилізації відпрацьованих сорбентів як клінкерних добавок для бетону і бетонних розчинів та сировини при виробництві керамічної цегли. Наявні відповідні акти впровадження, наведені в Додатках.

Доведена практична доцільність застосування магнітних нанокмполімерів (на прикладі MCSp-7) для регенерації відпрацьованих мастил на підставі апробаційних випробувань та очищення біодизельного палива. Для практичної реалізації цього процесу розроблені і обґрунтовані технологічні рекомендації щодо параметрів режиму очищення. Акти випробування та впровадження у виробничих умовах наведені в Додатках.

Надані відповідні рекомендації по технології регенерації відпрацьованих мастил у актах випробування та впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає у постановці цілей та завдань роботи, побудованих на причинному аналізі наукової та науково-технічної інформації відповідних літературних джерел, проведені експериментальних та теоретичних досліджень, обробці та узагальненні результатів досліджень, у підготовці публікацій за темою роботи. Обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проводилося спільно з науковим керівником доцентом, к.х.н. Донцовою Т.А. та науковим керівником кафедри, професором, д.т.н. Астреліним І.М. Дослідження магнітних характеристик та процесу магнітної сепарації МС проведено за сприяння к.ф.-м.н. Перекоса А.О. Проектування конструкції магнітного відстійника здійснено за науковим консультування професора, д.т.н. Мікульонка І.О. Математичне моделювання та оптимізацію процесу адсорбції проведено за участю доцента, к.т.н. Концевого А.Л.

Дисертація є завершеною науковою працею автора. Всі результати досліджень отримано автором особисто, ідеї співавторів наукових публікацій у дисертаційній роботі не використовувались.

Апробація та впровадження результатів Основні положення дисертації представлялись та обговорювались на 22 науково-технічних конференціях.

Спосіб утилізації стічних вод виробництва гербіцидів магнітними композитами було протестовано та впроваджено у ТОВ «Центр регенерації мастил». Технологію регенерації відпрацьованих мастил магнітними нанокмпозиційними сорбентами на мінеральній основі було випробувано та впроваджено на експериментальному комплексі очисних споруд ТОВ «ЛІТО». Технологію утилізації відпрацьованих МС як клінкерних добавок до бетону та бетонних розчинів випробувано та впроваджено на ТОВ «Бетон Комплекс» ПБГ Ковальська. Відповідні акти дослідно-промислових випробувань та впровадження наведено в Додатках.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 43 наукових праць, у тому числі 11 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях України, які включені до наукометричних баз Scopus та Google Scholar, 8 статей у виданнях іноземних держав), 5 патентів України на корисну модель, 1 стаття в інших виданнях та 26 тез доповідей на Всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, семи розділів, загальних висновків та списку використаних джерел зі 178 найменувань на 17 сторінках і 10 додатків на 53 сторінках. Робота містить 72 рисунки, 64 таблиці. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 288 сторінок, з них 178 основного тексту.

РОЗДІЛ 1 ХАРАКТЕРИСТИКА СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ БАРВНИКАМИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ ТА ФОСФАТАМИ, ТА ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЇХ ОЧИЩЕННЯ

1.1 Барвники, поверхнево-активні речовини та фосфати як найпоширеніші забруднювачі водних об'єктів та їх вплив на довкілля

1.1.1 Характеристика стічних вод, що містять барвників

Одним з найбільших споживачів води високої якості є текстильна промисловість. Для приготування розчинів виварювальних, відбілюючих, фарбувальних, плюсовочних ванн використовується вода з показниками якості, що відповідають вимогам до питної води, і, згідно з [1], вони повинні бути зі зниженою жорсткістю (не більше $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$) та відсутністю мутності, кольоровості, йонів мангану та феруму. В технологічних процесах текстильної промисловості витрати води, зазвичай, становлять $100\text{-}200 \text{ дм}^3$ на кілограм готової продукції. Отже, щорічне світове виробництво $4 \cdot 10^7$ тонн текстильних волокон супроводжується утворенням $(4\text{-}8) \cdot 10^9 \text{ м}^3$ забарвлених стічних вод.

Найбільш широкоживаними на сьогоднішній день в світі та, зокрема, в Україні є активні та прямі барвники. Стічні води, забруднені аніонними та катіонними барвниками генеруються на кожному виробничому етапі: первина та фінальна обробка волокон, фарбування тощо [2-5]. Зазвичай, стічні води з усіх стадій текстильного виробництва накопичуються в єдиному колекторі. Таким чином, стічні води текстильних підприємств містять не лише барвники різної природи (стічні води фарбувальних, плюсовочних та промивних ванн), а і реагенти первинної обробки полотен – поверхнево-активні речовини, синтетичні миючі засоби, луги, кислоти, фосфат натрію в широкому діапазоні концентрацій [6-8].

В Україні контроль скиду органічних барвників до систем централізованого водовідведення (СЦВВ) регламентується показником ХСК, значення якого, відповідно до «Правила прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» від 17.10.2011 р., не повинно перевищувати 500 г/м^3 , а, згідно з нормативною документацією для питної води [1], допустимий вміст барвників у воді, придатній для споживання, визначається показником кольоровості води менше 20 градусів хром-кобальтової шкали.

Технічні норми стічних вод текстильних фабрик за значеннями показників коефіцієнтів екстинції, загального органічного вуглецю та ХСК наведені у таблиці 1.1 [8]. Виходячи з наведених нормативів, до стічних вод, призначених для скиду до водних об'єктів, висуваються більш жорсткі вимоги порівняно з стічними водами, що направляються до СЦВВ. Але, у будь якому випадку, очищені або частково очищені стічні води направляються в річки, озера і водосховища. Тому, стадію очищення стічних вод доцільно реалізовувати на етапі їх утворення – безпосередньо на текстильному підприємстві.

Таблиця 1.1

Норми скиду стічних вод текстильних підприємств

Показник якості води	Скид до річки	Скид до СЦВВ
Коефіцієнт екстинції, м^{-1} :		
436 нм (жовтий)	7,0	28,0
525 нм (червоний)	5,0	24,0
620 нм (синій)	3,0	20,0
Загальний органічний вуглець, мг/дм^3	50,0	>70 % здатного до біорозкладу
ХСК, мг/дм^3	150,0	>70 % здатного до біорозкладу

Загалом стічні води, що містять барвники, характеризуються:

- біотоксичністю (призводить до порушення процесів біорозкладу);
- вмістом важких металів (накопичується в мулі очисних станцій);

- корозійною активністю (аніонні барвники спричиняють корозію залізобетонних конструкцій);
- значним зростанням величини ХСК;
- невідповідністю органолептичним показникам якості води (забарвлені стічні води є неприйнятними для споживання апріорі).

Перераховані характеристики стічних вод текстильних виробництв, крім неприйнятного естетичного вигляду, зумовлюють небезпеку евтрофікації водойм. Більшість барвників та продуктів їх розкладу є токсичним та канцерогенними. Отже, необхідність очищення стічних вод від барвників безпосередньо на текстильних підприємствах є очевидною.

1.1.2 Поверхнево-активні речовини та забрудненні ними водні об'єкти

Світове виробництво ПАР постійно зростає, причому частка аніонних поверхнево-активних речовин в загальному випуску ПАР збільшується. Виробничі потужності на сьогодні представлені синтезом 62 % аніонних, 10 % катіонних, 27 % нейонних і 1 % амфотерних від світового випуску ПАР [8].

ПАР знаходять широке застосування в промисловості, сільському господарстві, медицині, побуті. Найважливіші області споживання ПАР: виробництво миючих засобів для технічних і санітарно-гігієнічних потреб та речовин, необхідних для обробки тканин, шкіри і виробництва лакофарбової продукції [9-10]. Окрім цього, поверхнево-активні речовини застосовують в багатьох технологічних процесах хімічної, нафтохімічної, хіміко-фармацевтичної, паперової та харчової промисловості. Їх використовують як присадки, які поліпшують якість нафтопродуктів, флотореагенти при флотаційному збагаченні корисних копалин, компоненти гідроізоляційних і антикорозійних покриттів і т.д. ПАР полегшують механічну обробку металів і підвищують ефективність процесів диспергування рідин і твердих тіл. Вони активно використовуються в сільському господарстві у складу інсектицидів та фунгіцидів [11].

ПАР забруднюють, в основному, водні об'єкти. Хімічними підприємствами світового обсягу виробництва щорічно викидається у водойми понад 100000 т поверхнево-активних речовин різної природи [8]. ГДК аніонних ПАР у питній воді становить $0,5 \text{ мг/дм}^3$ (ДСТУ 7525:2014), а, згідно з «Правила прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» від 17.10.2011 р., прийнятною є концентрація неіонних та аніонних ПАР до 20 мг/дм^3 , наявність ПАР катіонного типу є недопустимою.

Нормування допустимої концентрації ПАР у вузькому діапазоні концентрацій обумовлене ускладненням очищення стічних вод з характерним для забруднювача стійким в часі піноутворенням. При цьому значно підвищується тривалість первинної обробки стічних вод у відстійниках та фільтрах через седиментаційну та агрегативну стійкості стабілізованих ПАР суспензій механічних домішок та емульсій маслянистих речовин. При застосуванні класичної схеми очищення стічних вод виникають труднощі у вилученні шламів коагуляційного та флокуляційного очищення, дисперсність яких обумовлена електростатичною та стеричною стабілізацією міцел молекулами поверхнево-активних речовин [8].

Більшість ПАР мають надзвичайно широкий діапазон негативного впливу як на організм людини і водні екосистеми, так і на якість вод. Перш за все, вони надають воді стійкі специфічні запахи і присмаки, а деякі з них можуть стабілізувати неприємні запахи, зумовлені іншими сполуками. Стійкість ПАР до біологічного окиснення є причиною накопичення їх у водних об'єктах, особливо в донних відкладеннях, що, в свою чергу, створює небезпеку вторинного забруднення водойм і водотоків [12]. Одна з відмінних рис впливу ПАР на навколишнє середовище полягає в тому, що вони здатні посилювати вплив інших забруднюючих речовин.

Як сильні канцерогенні ПАР, так і продукти їх розпаду є токсичними і здатні накопичуватися в організмі і викликати незворотні патологічні зміни. Крім того, ПАР уповільнюють розпад інших канцерогенних речовин та пригнічують процеси біохімічного споживання кисню, амоніфікації і

нітрифікації. Тому, знешкодження стічних вод, що містять поверхнево-активні речовини, становить першочергову необхідність.

1.1.3 Фосфатовмісні виробничі стічні води

Фосфор входить до складу орто- і поліфосфатів, які, до цього часу, ще широко використовують у складі миючих засобів і пральних порошків [13-15]. Фосфати знаходять досить масштабне застосування і в харчовій промисловості [13-16]. Потужним джерелом надходження фосфору в поверхневі водоймища є об'єкти сільського господарства. Встановлено, що чи не ледова кількість фосфору (80-90%) виноситься дощовими і ґрунтовими водами з оброблюваного ґрунту сільськогосподарських угідь у водоймища [17]. Стічні води виробництва фосфатів і фосфатних добрив зазвичай містять не тільки деяку частку цільових продуктів, а й безліч проміжних та побічних сполук у досить високих концентраціях, а саме: карбонати, фосфати, сульфати, хлориди, фториди натрію, феруму, алюмінію, кальцію, тощо.

Оскільки ефективною і одночасно рентабельною технологією вилучення фосфатів з багатокомпонентних виробничих (та й побутових) стічних вод на сьогодні не розроблено, потрапляння фосфоровмісних сполук до водних об'єктів є неминучим. Зазвичай, стічні води, що утворюються на різних виробничих ділянках зводяться в один потік і містять суміш поллютантів різного генезису, а саме: аміак і амонійні сполуки, сульфатну і фосфатну кислоти, фторовмісні солі, розчини від регенерації йонообмінних смол, сульфати і фосфати міді. Склад комплексних стічних вод є непостійним і визначається складом сировини і потужністю виробничих ділянок [8].

Не менш потужним джерелом надходження біогенних забруднюючих речовин у водні об'єкти є побутові стічні води, з яких при загальноприйнятих технологіях біологічного очищення видалення фосфору до необхідних залишкових концентрацій не забезпечується. Більшість споруд очищення міських стоків, що діють, заснована на традиційній біотехнології, яка забезпечує низький ступінь вилучення фосфатів (до 20-30 %). В результаті на

багатьох об'єктах нормативи скидання стічних вод, що містять фосфати, не дотримуються [16].

«Правилами прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» від 17.10.2011 р. нормується концентрацію фосфатів на рівні 8 мг/дм^3 у перерахунку на атомарний фосфор. Розчинний фосфор є основним лімітуючим елементом, що в найбільшій мірі впливає на процес евтрофікації (зростання біологічної рослинності) водоймищ. Відомо, що евтрофікація води не спостерігається при концентраціях фосфору в перерахунку на атомарний фосфор (P) менше за $0,2 \text{ мг/дм}^3$ [13-14]. Вважається, що для попередження евтрофікації водоймища простіше і доцільніше видаляти сполуки фосфору з стічних вод перед скидом до систем централізованого водовідведення [15].

Необхідність у вирішенні проблеми зниження обсягів скиду до водних об'єктів біогенних речовин (сполук азоту й фосфору) пов'язана не лише з природоохоронними і рибогосподарськими цілями, але і з подоланням великих труднощів, що виникають при водопідготовці для питного і промислового водопостачання з евтрофних водоймищ. Наявність сполук фосфору викликає біологічне обростання трубопроводів, колекторів та іншого водопостачального і каналізаційного устаткування, призводить до розвитку корозійних процесів. Тому, видалення фосфору конче необхідне при створенні оборотних і замкнених систем водопостачання промислових підприємств, що використовують біологічно очищені міські стічні води як джерело технічного водопостачання. У зв'язку з цим в багатьох країнах світу, в тому числі, і в нашій країні, активно розробляють методи очищення міських стічних вод від сполук азоту і фосфору.

1.2 Методи очищення води від барвників, поверхнево-активних речовин та фосфатів

1.2.1 Очищення стічних вод текстильних підприємств від барвників

На сьогодні очищення стічних вод текстильними підприємствами здійснюється в двох напрямках [8]:

- регенерація барвників з метою їх економії та зниження кількості стічних вод;
- зниження витрат на хімічні реагенти для очищення токсичних стічних вод.

Сучасні технології очищення вод текстильних підприємств зазвичай засновані на наступних процесах: осадження завислих часток за допомогою фільтрування, центрифугування або відстоювання з подальшим біологічним окисненням або застосування комплексу мембранних методів очищення.

Аеробні процеси біодеградації барвників, в основному, демонструють незадовільні результати, оскільки азо-, кубові та сульфурвмісні барвники стійкі до аеробного біологічного окиснення. Фактично процес знебарвлення стічних вод в аеротенках реалізується за рахунок адсорбції барвників на біомасі [18-20].

Знешкодження висококонцентрованих стічних вод, що містять барвники різного генезису, з високою ефективністю забезпечується методами реагентного осадження гідроксидом кальцію та солями феруму або алюмінію. Однак, процеси коагуляційного та флокуляційного очищення супроводжуються утворенням великої кількості осадів з вологістю не нижче 75 % та обмеженою здатністю до біорозкладу. Для інтенсифікації агломерації та укрупнення пластівців осаду виникає необхідність введення поліелектролітів (неорганічних солей) до очищуваної води, що зумовлює потребу у впровадженні додаткової стадії адсорбції або мембранної фільтрації для видалення йонів металів [21].

Мембранні фільтраційні модулі для видалення розчинених барвників знаходять своє застосування. Проте відомо, що мембранні технології відрізняються видоспецифічністю відносно поллютантів. Видалення органічних барвників різними мембранними методами: ультрафільтрації, нанофільтрації або зворотного осмосу демонструють досить високу ефективність, але базуються на використанні складного, витратного в експлуатації, спеціалізованого обладнання та є чутливими до складу і властивостей вихідної стічної води, продукують концентрат, який важко утилізувати [22-24].

1.2.2 Знешкодження стічних вод, забруднених ПАР

Очищення стічних вод від ПАР реалізується за допомогою комбінацій різних методів фізико-хімічного очищення: флотація, адсорбція на активованому вугіллі, коагуляція та флокуляція, йонний обмін та біологічне очищення [8].

Флотаційне очищення стічних вод з вмістом ПАР зазвичай використовується при виробництві миючих засобів, де за мету ставиться накопичення ПАР для подальшого фракціонування та відновлення до жирних кислот. Необхідність утилізації флотаційних концентратів ускладнює флотування стічних вод на водоочисних станціях [8].

Як було вже зазначено вище, коагуляційне та флокуляційне очищення СВ ускладнене стабілізуючою дією ПАР. Для дестабілізації водоочисної суспензії пропонується застосовувати полімерні ферумвмісні коагулянти та хлорид кальцію у надлишковій концентрації. Велика тривалість процесу очищення стічних вод, використання потужних виробничих площ та необхідність ведення реагентного господарства ставить під сумнів доцільність застосування даної технології. Крім того, відсутність розробленого способу утилізації шламів коагуляції створює ризик вторинного забруднення навколишнього середовища [25-26].

Стічні води, забруднені ПАР різної природи, можна знешкоджувати адсорбцією на порошкоподібному активованому вугіллі з ефективністю не

менше 95 %. Особливо легко видаляються з водних систем жорсткі ПАР, які не піддаються біологічному розкладанню. Недоліком адсорбційного очищення активованим вугіллям є висока вартість сорбенту. Додаткове економічне навантаження створює складність фільтрації та регенерації високодисперсного відпрацьованого активованого вугілля. До того ж, стадії регенерації є важко адаптованими до підприємств малої та середньої масштабності, оскільки вимагають використання спеціалізованого апаратурного забезпечення при тривалому періоді повернення першопочаткових капіталовкладень. Тому, зазвичай адсорбційне очищення стічних вод від ПАР активованим вугіллям включають в технологічний процес як стадію доочищення [8].

1.2.3 Видалення фосфатів зі стічних вод

Вилучення фосфатів зі стічних вод базується, переважно, на реагентних методах очищення стічних вод, що супроводжуються хімічним осадженням забруднювачів.

Очищення виробничих стічних вод, забруднених сполуками фосфору різного складу, реалізується осадженням сульфатом і карбонатом кальцію або реагентом хлорид феруму (III)/вапно/сульфат алюмінію. Процес очищення ускладнений утворенням та накопиченням осадів водоочищення, способи регенерації або утилізації яких на сьогодні достеменно не розроблені [27-28].

Продуктивність біологічного очищення стічних вод від фосфатів становить не більше 50 % та виявилась сумнівною, оскільки забезпечувалась у вузькому інтервалі рН 5,5-6,5 [29].

Для очищення стічних вод від фосфатів та нітратів був запропонований метод біологічного очищення на основі Ветленд-фільтру, що полягає в адсорбції та деструкції полютантів на біоплівці інертних заповнювачів, штучно внесених до заболочених ділянок ґрунту. Ступінь вилучення фосфатів становив не більше 40 % [30-31]. Враховуючи високий гідравлічний опір сорбентів, непридатність до очищення висококонцентрованих стічних вод та необхідність

корегування рН при різкому зростанні концентрації фосфатів, Ветленд-технологія була визнана як не надійна і не набула практичного застосування.

1.3 Застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від політантів різного генезису

Адсорбційне очищення при великому різноманітті сорбційних матеріалів та обладнання є універсальним методом для очищення як висококонцентрованих, так і низькоконцентрованих стічних вод. Традиційними і найбільш широкоживаними сорбентами для водопідготовки є активоване вугілля, цеоліти, силікагель та алюмогель.

Активоване вугілля володіє високою сорбційною ємністю та здатністю до регенерації. Однак висока вартість активованого вугілля (2500-5000 долларів за тону сорбенту) є значущою перешкодою для широкого використання його у водоочищенні [32].

Цеоліти характеризуються стабільною пористою структурою і селективністю, що забезпечує якісне вилучення органічних політантів зі стічних вод та їх розділення з метою подальшого використання [33]. Проте незначна активність відносно неорганічних забруднювачів та низька механічна стійкість унеможливають впровадження сорбентів на основі цеоліту для очищення стічних вод масштабних промислових об'єктів.

У випадку очищення висококонцентрованих стічних вод прийнятним є застосування сорбентів на основі силікагелю [34] або алюмогелю [35]. Але стабільність роботи даного сорбційного завантаження великою мірою залежить від температури та рН водного середовища, що підлягає очищенню. Крім того, процес отримання даного сорбційного матеріалу, високоякісного і з заданими фізико-хімічними характеристиками, є досить складним і наукоємним, що робить проблематичним масштабне використання силікагелю та алюмогелю (навіть на стадії адсорбційного доочищення стічних вод).

Виходячи з вищенаведеного, пошук ефективних, комплексних та дешевих сорбентів ще триває. Все більшу увагу до себе привертають сорбційні матеріали природнього походження, такі як глинисті мінерали. Це зумовлено рядом причин, а саме [36-37]:

- глинисті мінерали володіють механічною і хімічною стійкістю, великою питомою площею поверхні і значною сорбційною ємністю відносно політантів різного генезису (органічних та неорганічних);
- простота видобутку та наявність значних запасів у великому асортименті обумовлюють низьку вартість даного матеріалу;
- як природний ресурс глини є нетоксичним і сприйнятливим матеріалом для будь-якої екосистеми;
- глини – це базові матеріали для синтезу на їх основі композитів із заданими властивостями.

Однак, обмежене промислове впровадження глинистих сорбентів зумовлено рядом причин [38-39]. По-перше, використання глин як сорбентів для промислового очищення вимагає їх модифікації для забезпечення кращих сорбційних властивостей, що гарантуватимуть належний рівень очищення стічних вод. По-друге, сорбційна активність глинистих матеріалів зумовлена й їх високою дисперсністю, що, як наслідок, створює великі труднощі у видаленні частинок відпрацьованого сорбенту з водного середовища після досягнення сорбційної рівноваги. По-третє, на сучасному етапі розвитку технології водоочищення необхідним є створення комплексного сорбенту, придатного до одночасного вилучення органічних та неорганічних політантів з багатокомпонентних високо-

1.3.1 Вилучення органічних забруднювачів

1.3.1.1 Глинисті мінерали в очищенні стічних вод від органічних барвників

Згідно з даними, приведеними в таблиці 1.2, бентоніт, каолін, ректорит та монтморилоніт володіють значною сорбційною активністю відносно

органічних поллютантів, решта глинистих мінералів обов'язково потребують модифікування з метою підвищення їх сорбційної ємності [40-49].

В роботі [50] порівнювались сорбційні властивості шести типів глин: бентоніту, каоліну, клиноптилоліту, сепіоліту, модерніту та синтетичного каоліту відносно барвників червоного H-EGXL та жовтого H-EXL. Найбільш ефективно очищення модельних розчинів стічних вод з низьким (менше 50 мг/дм³) та високим (більше 160 мг/дм³) вмістом поллютанту забезпечувалось штучним каоліном. При цьому, ступінь вилучення органічних барвників сягав 90 % лише за умови корегування рН стічних вод до сильнокислотного (рН 3,1). Висока вартість виробництва штучних сорбентів ставить під сумнів доцільність використання даного синтетичного каоліну для очищення масштабних виробничих стічних вод.

Таблиця 1.2

Результати останніх досліджень щодо вилучення органічних забруднювачів зі стічних вод методом адсорбції на глинистих мінералах

Глинистий мінерал	Барвник	Сорбційна ємність, мг/г	Літературне посилання
Бентоніт	Активний червоний 120	81,97	[40]
	Метилловий блакитний	194	[41]
	Конго червоний	19,5	[42]
	Жовтогарячий II	53,78	[43]
Каолініт	Діамантовий блакитний R 250	22,89	[44]
Ректорит	Метилловий блакитний	37,00	[45]
Монтморилоніт	Метилловий оранжевий	121,97	[46]
	Кристалічний фіолетовий	68,5	[47]
	Метилловий блакитний	48,0	[48]
	Основний зелений	124,0	[49]

Здатність бентоніту та каоліну очищати стічні води від барвників різного типу, зокрема малахітового зеленого та конго червоного, була перевірена в дослідженнях [51-54]. Ефективність вилучення органічних поліютантів в інтервалі рН 2-9 сягала 90 %. Однак на ефективність сорбційного вилучення поліютанту суттєво впливав температурний режим. Незначне підвищення температури стічних вод до 35 °С призводив до помітної десорбції. До того ж тривалість встановлення сорбційної рівноваги була надвеликою з точки зору технологічного процесу очищення в цілому, оскільки становила щонайменше 8 годин.

Сорбція барвників малахітового зеленого та блакитного ВВ16 кислотнoактивованим монтморилонітом була менш тривалою [55-56], але несприятливою в сильно лужному середовищі. Підвищення температури, в даному випадку, позитивно впливала на процес сорбції, заснований найонному обміні катіонних молекул барвника з протонованою поверхнею глини, оскільки підвищувала рухливість молекул органічного барвника, зменшуючи в'язкість його водного розчину.

При дослідженні сорбції діамантового блакитного FCF сорбентами на основі бентонітової (30 %) та монтморилонітової глини (70 %) в [57] було встановлено, що хімічна модифікація глинистих мінералів йонами феруму збільшує їх сорбційні характеристики. Сорбція діамантового блакитного FCF на нативних глинах залежала від рН водного середовища, а сорбційне вилучення барвника на бентоніто-монтморилонітовому сорбенті, модифікованого йонами феруму, від рН не залежала і встановлювалась вдвічі швидше. Крім того, сорбційна ємність модифікованої глини перевищувала ємність нативної в 2 рази.

Більша ефективність монтморилоніту, модифікованого йонами феруму, проявлялась відносно кубових барвників [58]. Ступінь очищення реальних стічних вод текстильного виробництва становив 90,3 %. Сорбційна рівновага встановлювалась за 160 хв. Але створення даного сорбційного матеріалу передбачає модифікування високовартісним електрохімічним методом.

Великою сорбційної ємністю відносно барвників аніонного та катіонного типу, володів натрій-монтморилоніт, модифікований лігноцелюлозою [59] та акриламідом [60]. Сорбційна ємність композиційного матеріалу була вищою в 4-5 разів порівняно з нативним глинистим мінералом.

Отже, з вищенаведеного випливає, що модифікація глин дозволяє збільшувати сорбційні характеристики по відношенню до барвників.

1.3.1.2 Вилучення поверхневоактивних речовин (ПАР) за допомогою мінеральних сорбентів.

Дослідження [61] показали, що мінерал акагеніт є ефективним сорбентом відносно ПАР різного генезису. При вилученні додецилсульфату натрію (аніонної ПАР), *n*-цетил-*n,n,n*-триметиламоній броміду (катіонної ПАР) та «Tween 80» (неіонної ПАР) нанорозмірний акагеніт характеризується значною сорбційною ємністю. Досягнутий рівень очищення водних розчинів від ПАР зумовлений використанням нанорозмірного мінерального сорбенту, одержаного методом осадження. В природі акагеніт не є поширеним і в чистому вигляді зустрічається рідко, що ставить під сумнів доцільність його використання з економічної точки зору.

В роботі [62] розглянуто використання природного цеоліту (Нор Кохба, Вірменія) в якості сорбенту для вилучення зі стічних вод катіонних (цетилтриметил амоній броміду) та аніонних (додецилсульфату натрію) ПАР. Сорбційна ємність цеоліту відносно аніонної ПАР виявилась нижчою (113 мг/г) порівняно з катіонною ПАР (284 мг/г). Очищення стічних вод від ПАР за допомогою цеолітів вимагає великої тривалості процесу, що є неприйнятним при великомасштабному впровадженні.

Досить швидко вилучення додецилсульфату натрію з водного середовища відбувається за допомогою оксиду алюмінію (Al_2O_3), оскільки максимальне значення сорбційної ємності 197,7 мг/г досягається за 1 годину [63]. Проте, позитивних результатів досягнуто у випадку очищення висококонцентрованого розчину ПАР (2000 мг/дм³), що не є характерним для реальних стічних вод.

Адсорбція трьох поверхнево-активних речовин різної природи: Triton X-100 (нейонна), додецилсульфату натрію (аніонний) і бромідоктадецилтриметил амоній броміду (катіонна) чотирма шаруватими (монтморилоніт, ілліт, мусковіт і каолініт) і двома нешаруватими (сепіоліт і палигорськіт) глинистими мінералами була розглянута в [64]. Було виявлено, що адсорбція нейонної і катіонної ПАР була вища для монтморилоніту та ілліту, а вилучення додецилсульфату натрію відбувалось із вищою ефективністю при використанні каолініту, палигорськіту і сепіоліту. Для знешкодження стічних вод, забруднених ПАР, в [61-64] рекомендують використовувати суміш шаруватих та не шаруватих глинистих мінералів.

Виходячи з представленого матеріалу, вилучення ПАР за допомогою мінеральних глинистих сорбентів є перспективним напрямком, але потребує вдосконалення.

1.3.2 Видалення неорганічних поллютантів

Глинисті мінерали, порівняно з активованим вугіллям проявляють велику сорбційну активність не тільки відносно органічних забруднювачів, а і у вилученні неорганічних речовин зі стічних вод [65], зокрема, фосфатів [66-71].

З точки зору авторів роботи [66], доцільним для вилучення фосфатів зі стічних вод є метод адсорбції на кислотно- і термічномодифікованому бентоніті. Максимальне значення сорбційної ємності (14 мг Р/г) в широкому інтервалі рН 3-10 досягається протягом першої години. Проте забезпечення заданої ефективності вимагає проведення процесу очищення стічних вод за підвищеної температури.

Модифікування бентоніту Fe-Al-гідрогелем забезпечує зростання ефективності вилучення фосфатів зі стічних вод [67]. Адсорбція фосфатів даним композитом є швидкою (сорбційна рівновага досягається за 5 хв контакту сорбенту із забрудненим водним середовищем) та не залежить від рН. Проте вилучення полютанту принаймні на 80 % передбачає дозування високовартісного композиційного сорбенту в занадто великій кількості.

Розглянуто можливість сорбційного вилучення фосфатів мінеральним композитом бентоніт-гетит [68] та бентоніт-оксид алюмінію [69]. Дані композити придатні для сорбції фосфатів з високою ефективністю лише у сильно кислому середовищі (рН 4), так як підвищення рН з 4 до 7 знизило адсорбцію фосфатів вдвічі та значно підвищило тривалість встановлення сорбційної рівноваги.

Залежним від рН виявилось і сорбційне вилучення фосфатів композитами Al-монтморилоніт-доломіт та діатоміт-MgO [70-71]. Даний матеріал зберігає сорбційні властивості у вузькому діапазоні рН 7-8. При зниженні або підвищенні рН відбувається миттєва десорбція фосфатів.

В роботі [72] здійснено порівняльний аналіз сорбційного вилучення фосфатів за допомогою монтморилоніту, цеоліту, словакіту та гранульованого гідроксиду феруму. Сорбційна рівновага для усіх зразків досягається за першу годину. Сорбційна ємність збільшується в ряду цеоліт < словакіт < гідроксид феруму < монтморилоніт. Отже, передбачається перспектива створення композиційних сорбентів на основі монтморилонітових глин та гідроксиду феруму для очищення стічних вод від фосфатів.

1.4 Шляхи підвищення сорбційної здатності та ефективності використання глинистих сорбентів

1.4.1 Фізичні методи підвищення сорбційної здатності глинистих мінералів

Зазвичай, в першу чергу, глинисті мінерали підлягають фізичним методам модифікування: термічній та механічній обробці [40-72]. Термічна обробка забезпечує видалення надлишкової вологи з міжшарового простору (внутрішніх пор) глин. Механічна обробка полягає у просіюванні для видалення домішок з природного матеріалу і надання монодисперсності та подрібненні з метою отримання високого ступеню дисперсності природного сорбенту [36-37, 47, 50]. Колоїдний ступінь дисперсності гарантує велике значення питомої площі

поверхні, що призводить до більш високої сорбційної здатності природних матеріалів. Використовується й ультразвукова диспергація сорбційних матеріалів, яка також спрямована на підвищення сорбційних характеристик природних матеріалів [73].

1.4.2 Хімічне модифікування глин

Сорбційна активність глинистих мінералів визначається їх хімічною природою та питомою площею поверхні. З метою підвищення питомої площі поверхні глин (і, відповідно, сорбційної ємності) здійснюють модифікування їх пористої структури мінеральними кислотами, основами, солями.

Кислотне модифікування проводять для дезагрегації частинок глини, видалення домішок та розчинення зовнішніх шарів. Кислотна активація призводить до зростання сорбційної ємності глинистого мінералу по відношенню до різних політантів за рахунок збільшення питомої площі поверхні, об'єму пор і кількості кислотних центрів.

В роботі [74] досліджувався вплив концентрації кислотного модифікатора на пористу структуру, фазовий та хімічний склад монтморилоніту. Склад нативного монтморилоніту був представлений фазами: монтморилоніт 40 %, аморфні сполуки 40 %, польовий шпат 5 %, кристоболіт 4 %, кальцит 2 % та кварц у незначній кількості. Таким чином, глина містила велику кількість домішок. В результаті кислотної активації вміст монтморилоніту зріс до 92,8 %. Підвищення концентрації кислоти та часу активації призвело до суттєвого зростання кислотності монтморилоніту за рахунок вилучення з мінеральної матриці октаедри Al^{3+} та Mg^{2+} і сорбції великої кількості йонів H^+ на поверхні пор глини.

Значного підвищення сорбційної ємності монтморилоніту було досягнуто за рахунок поєднання термічного та кислотного модифікування [75]. При температурі 500 °C кварц, кристоболіт та домішки вилуговуються у водний розчин. Карбонати та органічні складові вилучались з мінеральної матриці розчином хлорводневої кислоти та пероксиду водню, відповідно. Термічна та

кислотна активація монтморилоніту призвели до підвищення його сорбційної ємності відносно хлорбензену у 8 разів.

Механізм модифікування шляхом просочення розчинами лугів та солей полягає в йонному обміні між катіонами на поверхні пор глинистого мінералу та катіонами модифікатору Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Але, порівняно з кислотним активуванням, просочування глинистих мінералів розчинами основ та солей здійснюється рідко. Проведений в [76] порівняльний аналіз сорбційних властивостей нативної та модифікованої за допомогою розчинів хлорводневої кислоти, лугу гідроксиду натрію та солей хлориду натрію та цинку глини показав, що найбільшою сорбційною активністю відносно нафталіну володіла кислотноактивована глина, що було зумовлено більш розвиненою пористістю (до 54,6 %) даного зразка сорбенту.

Для підвищення сорбційної активності глинистих мінералів відносно катіонних, аніонних та неіоногенних ПАР структуру мінералу модифікують також шляхом інтеркаляції протийонів ПАР [77].

Дуже перспективною хімічною модифікацією є створення органоглин, що досягається завдяки позитивному заряду йонів ПАР катіонного типу. Як модифікатори зазвичай використовуються четвертинні амонійні солі з різними алкільними та бензильними радикалами (гексадецилдиметилбензил амоній бромід, тетрадецилдиметилбензил амоній бромід, тетрадецилтриметил амоній бромід, додецилтриметил амоній бромід). Просочення глинистої матриці монтморилоніту солями амонію, що містять бензольний радикал, дозволяє створювати абсолютно гідрофобні сорбційні матеріали [78].

Аніонні ПАР (алкілбензенсульфонат, лаурилсульфат та лігносульфонат натрію) також широко використовуються як модифікатори глинистих мінералів через їх низьку вартість порівняно з катіонними та нейоногенними ПАР. В роботі [79] показано, що модифікування бентонітової глини алкілбензенсульфонатом натрію підвищує її сорбційну активність. Інтеркаляція йонів алкілбензенсульфонату в міжшаровий простір бентоніту викликала

збільшення його розмірів від 1,724 нм до 2,012 нм, що зумовило зростання сорбційної ємності бентоніту відносно йонів міді в 1,5 рази.

Визначений розвиток набуває модифікування глин з метою створення на їх основі композиційних сорбентів. Перспективним виглядає створення композитів на основі шаруватих глинистих мінералів: монтморилоніту, сапоніту, гекториту та спонділової глини, оскільки внаслідок зміни пористої структури нативних глин (що полягає у скороченні об'єму макропор та розвитку мезопор) спостерігається значне зростання їх питомої площі поверхні (а отже, й сорбційної активності) [80].

Створення композитів на основі глинистих мінералів часто здійснюється з метою вдосконалення їх пористої структури. Наприклад, синтез композиційних сорбентів на основі глинистих мінералів групи монтморилоніту (монтморилоніт, байделіт, нонтроніт, сапоніт, гекторит), каолініту (каолін, дикіт, накрит, галуазит), палигорськіту (палигорськіт, сепеоліт) та піроксену (авгіт, піжоніт) призводить до зростання площі питомої поверхні в декілька разів за рахунок розвитку мезо- та мікропор [81-82].

1.4.3 Удосконалення процесів вилучення з очищених рідин відпрацьованих тонкодисперсних мінеральних сорбентів

Як було зазначено вище, висока сорбційна активність глинистих сорбентів забезпечується у випадку колоїдного ступення їх дисперсності [83-85]. Проте при очищенні стічних вод виникає проблема у видаленні частинок відпрацьованого сорбенту з водного середовища. Класичні методи відділення шламу сорбенту від очищеної води: центрифугування, фільтрування та відстоювання представляються нераціональними і навіть неприйнятними у виробничих масштабах водоочищення. Центрифугування є занадто енергоємним і, як наслідок, високовартісним процесом. Фільтрування в даному випадку обмежуються можливостями фільтрувального обладнання ефективно відділяти сорбційні матеріали високої дисперсності. Очищення методом відстоювання є занадто тривалим процесом. Окрім того жоден з перерахованих

традиційних методів не гарантує виключення ризику вторинного забруднення водного середовища.

В цьому сенсі привабливим для вилучення відпрацьованого тонкодисперсного сорбенту виглядає метод магнітної сепарації [86]. Порівняння традиційних методів відділення частинок колоїдної ступені дисперсності з методами магнітної сепарації вказує на перспективність останнього. Так, в роботі [85] був досліджений процес магнітної сепарації в порівнянні з традиційним процесом механічної фільтрації. В результаті очищення води від частинок відпрацьованого сорбенту колоїдного ступеня дисперсності методом магнітної сепарації було здійснено за 20 хвилин, фільтруванням через піщаний фільтр – за 8 годин. Таким чином, було встановлено, що видалення завислих частинок з водного середовища у магнітному фільтрі відбулося в 24 рази швидше порівняно зі звичайним фільтром при однаковому рівні капітальних затрат. При цьому процес магнітної сепарації може реалізовуватись у магнітному полі, створеному постійним магнітом або електромагнітом, що представляє собою соленоїд і котушку електропроводів. При впровадженні технології очищення на промисловому рівні прийнятним є створення зовнішнього постійного магнітного поля, оскільки змодельоване магнітне поле заданої напруженості не потребує постійного споживання електроенергії [87-91].

Однак, використання магнітної сепарації як методу видалення відпрацьованого сорбенту потребує додаткової адаптації до технології адсорбційного очищення. Це може бути досягнуто за рахунок [83]:

- безпосередньої адсорбції полютантів на магнітних частинках;
- введення магнітного модифікатору до складу флокулянту для забезпечення магнітної коагуляції частинок відпрацьованого сорбенту;
- застосування магнітних композиційних сорбентів.

Магнітні оксиди феруму є непористими високовартісними сорбентами, ефективність яких забезпечується, в основному, колоїдним ступенем дисперсності. Поєднання процесів безпосередньої адсорбції забруднювачів на

магнітних частинках, флокуляції та магнітної сепарації є складним як з технологічної точки зору, так й конструктивної. Серед перерахованих прийомів найбільш перспективним методом адаптації адсорбції до магнітної сепарації виглядає застосування магнітних композиційних сорбентів [91-93].

Найбільш прийнятливими магнітними модифікаторами є магнетит Fe_3O_4 та магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, які при масштабуванні їх розмірів до нанорівня порівняно з монолітними магнітними матеріалами демонструють різну поведінку у магнітному полі [92].

Магнітні наночастинки володіють специфічними суперпарамагнітними властивостями і відносяться до м'яких магнітних матеріалів та магнітних матеріалів середньої жорсткості (володіють низькою залишковою індукцією та намагніченістю). Монолітні матеріали або частинки великого розміру відносяться до жорстких магнітних матеріалів, для яких характерне високе значення залишкової намагніченості та магнітної індукції, а це може значно ускладнити регенерацію магнітного сепаратора. Даний факт додатково підтверджує неперспективність використання чистого магнітного матеріалу та бажаність застосування магнітних наночастинок в складі композиційних сорбентів [94-98].

Керованість процесу осадження феромагнітних частинок в магнітному полі визначається не лише їх розміром, але й магнітною природою матриці в якій вони стабілізовані. Так, більшість глинистих мінералів є парамагнетиками і при потраплянні в магнітне поле, створене постійними магнітами магнітного сепаратору, намагнічуватиметься в напрямку зовнішнього магнітного поля. Така особливість глин має вирішальний вплив при використанні їх в якості базового матеріалу (матриці) для створення магнітних композиційних сорбентів на їх основі [99].

Таким чином, поєднання високої адсорбційної ефективності глинистих мінералів і магнітних властивостей магнітних нанорозмірних оксидів феруму є простим і перспективним рішенням проблеми, що розглядається.

1.5 Перспективність створення магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі для їх застосування у водоочищенні

Головною характеристикою сорбційного матеріалу є його сорбційна ємність по відношенню до певного переліку поллютантів. Адсорбент повинен володіти великою адсорбційною ємністю відносно поллютантів різного генезису, коротким часом встановлення сорбційної рівноваги та ефективно відділятися від очищеної води, попереджаючи вторинне забруднення водного середовища [100-103].

Аналіз літературних даних свідчить, що магнітні композити, які створені на основі таких матриць як силікагель, активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки, графен, глинисті мінерали тощо, є перспективними сорбційними матеріалами та ефективними у вилученні важких металів [104] та органічних поллютантів різної природи [104-107]. Так, модифікація активованого вугілля з питомою площею поверхні $430 \text{ м}^2/\text{г}$ нанорозмірним магнетитом призводить до отримання мезопористого композиту з питомою площею поверхні $742 \text{ м}^2/\text{г}$ [107], а сорбційна ємність композитів поліетиленамін-магнетит [108], силікагель-магнетит [109] та вуглецеві нанотрубки-магнетит [110], що містять частинки Fe_3O_4 діаметром близько 10 нм, виявилась в 2-3 рази вищою порівняно з матрицею композитів. Слід відмітити, що питома площа поверхні нанорозмірного Fe_3O_4 становить всього $13 \text{ м}^2/\text{г}$ [111-112].

Найбільш перспективними, за літературними даними, методами стабілізації наномагнетиту вважаються: сорбція поверхнево активних речовин аніонного типу на поверхні частинок Fe_3O_4 та осадження нанорозмірного магнетиту на внутрішній поверхні пор різних сорбційних матеріалів: активованого вугілля, інших вуглецевих матеріалів, силікагелю та глинистих мінералів [113-114].

Відомо, що для глин характерна велика сорбційна ємність по відношенню до важких металів [115]. Особливо яскраво виражена спорідненість, зокрема, монтморилонітових глин до феруму Fe(II) та Fe(III) . Адсорбція дво- та

тривалентного феруму природньою монтморилонітовою глиною відбувається в моношарі і описується моделлю адсорбції Ленгмюра. При цьому сорбційна ємність нативного та кислотного монтморилоніту відрізнялась в незначній мірі, а саме: 17,6 мг/г та 18,2 мг/г. Процес сорбції виявився екзотермічним за свою природою (зміна ентальпії сорбції йонів феруму перебуває в діапазоні від -27 кДж/моль до -42 кДж/моль) та проходила зі зменшенням ентропії від -86,6 Дж/(моль·К) до -131,81 Дж/(моль·К) [116]. Отже, процес сорбції йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} на поверхні пор глини є самочинним і забезпечує формування стабільного комплексу феруму з кристалічною ґраткою мінералу.

На підставі проведеного аналізу досягнень в області адсорбційного очищення водних об'єктів, удосконаленого магнітною сепарацією, можна виділити наступні основні принципи створення наноконпозиційних магнітних сорбентів на мінеральній основі:

- магнітні оксиди феруму, що входять до складу композитів, повинні перебувати у нанодіапазоні;
- для стабілізації нанорозмірних частинок магнітного модифікатору необхідно використовувати глинисті мінерали, для яких характерні парамагнітні властивості, розвинена пориста матриця та природна спорідненість до йонів феруму (Fe^{2+} , Fe^{3+});
- доцільним є комбінування сорбційних властивостей нанорозмірного магнетиту та пористих глин для отримання комплексних матеріалів з високою сорбційною активністю до поллютантів різного генезису;
- з метою забезпечення високої сорбційної ємності та швидкого встановлення сорбційної рівноваги необхідним є створення мезопористих композиційних сорбентів;
- бажано забезпечити стабілізацію високовартісного нанорозмірного магнітного модифікатору на дешевій матриці низьковартісним способом.

1.6 Інші перспективні застосування магнітних матеріалів на основі глинистих мінералів

Ще одним перспективним застосуванням магнітних композиційних матеріалів на мінеральній основі є застосування їх для регенерації мастил.

Як вдомо, в процесі експлуатації трансформаторних та турбінних масел їхні технологічні характеристики поступово погіршуються. Єдиним універсальним показником якості мінеральних масел є кислотне число [117]. Воно характеризує придатність їх використання протягом певного терміну експлуатації. Загальна кислотне число вказує на кількість присутніх нафтових кислот (NA) в маслі. Підвищенню кислотності також сприяє накопичення оксидів нітрогену, сульфуру та продуктів окиснення і ущільнення вуглеводневих основ. Згідно з [118], мастила з кислотним числом більшим за 0,02 мг КОН на 1 г масла, є непридатним для використання через високу корозійну активність.

Огляд [119] стверджує, що, не зважаючи на наявну велику різноманітність інгібіторів, жоден з них не здатний попередити корозію, спричинену NA. Висока вартість сировини для синтезу інгібіторів корозії, що безпосередньо визначає економічну ефективність останніх, складність механізмів формування захисного покриття на металічних поверхнях та необхідність вирішення проблеми у великих промислових масштабах без погіршення фізико-хімічних властивостей продукту значно ускладнює нейтралізацію корозійної активності мастил.

Для видалення продуктів старіння з відпрацьованих мастил використовують фізичні (відстоювання, фільтрація, центрифугування), фізико-хімічні (коагуляція, адсорбція, йонний обмін, селективне очищення) і хімічні (гідроочистка, сульфатнокислотне очищення) регенераційні процеси. В більшості випадків забруднюючі речовини в складі масел перебувають у дуже низьких концентраціях, тому ефективне їх вилучення можливе лише завдяки сорбції [120]. При цьому, на наш погляд, обробка відпрацьованих масел

глинистими мінералами є перспективним, простим в технологічному оформленні та дешевим способом їх очистки.

В роботах [121-122] здійснено порівняльний аналіз сорбційних властивостей натурального та синтетичного цеолітів, польового шпату та глинистих мінералів енантиту та мусковіту при вилученні НА з сирової нафти. Максимальне зниження загального кислотного числа (на 90-95 %) було досягнуто при використанні глини. При цьому залишкове значення загального кислотного числа мастила, що очищувалось глиною, було на два порядки нижчим порівняно з кислотним числом мастила, яке регенерувалось іншими зразками сорбентів. Однак процес очищення нафти виявився енергоємним (температура сорбційного вилучення нафтових кислот становила 220 °C) та довготривалим (5 годин). Отже, даний спосіб не набув широкого використання.

Проведена в [123] регенерація легкої фракції нафти комерційним кислотоактивованим бентонітом (марка TCO626G, виробник TONSIL) теж вимагала великої тривалості процесу (до 4 годин). Зниження кислотного числа на 46,9 % відбувалось тільки при попередній термічній обробці глинистого сорбенту за температури 500 °C.

Підвищенню ефективності зниження кислотності нафтопродуктів сприяла також модифікація глинистих мінералів міддю, що призводила до сорбції сульфатизованих складових нафтопродуктів (диметилсульфіду та пропілмеркаптану сульфатизації) [124]. Сорбційна здатність модифікованого міддю бентоніту в перерахунку на сульфур становила 235 мг/г. Проте даний композиційний сорбент є високовартісним, оскільки мінімальний вміст Si для забезпечення заданої ефективності сорбенту повинен бути 25 %.

В роботі [125] представлено порівняльний аналіз сорбційних властивостей глинистих мінералів, що використовувались для зниження кислотного числа сирової нафти. Сорбційні ємності шаруватих силікатів відносно НА приведено в таблиці 1.3.

Значення сорбційних ємностей шаруватих силікатів відносно NA

Мінерал	Промислове маркування	Сорбційна ємність, мг NA/г
Каолін	KGa-2	9,10
Ілліт	IMt-1	25,7
Смектит	ISCz-1	12,2
Палигорськіт	PF1-1	38,9
Монтморилоніт	SAz-1	40,0
	SAz-2	29,3
Са-монтморилоніт	SCa-3	34,1
Сепіоліт	SepSp-1	68,0
Гекторит	SHCa-1	33,9
Na-монтморилоніт	SWy-2	53,0

Як видно з наведених в таблиці даних, найбільш перспективними для зниження кислотності нафти та нафтопродуктів є глинисті мінерали – сепіоліт та Na-монтморилоніт. Однак очищення сирової нафти є довготривалим процесом, оскільки сорбційна рівновага встановлювалась протягом 24 годин. Крім того, відділення відпрацьованих глинистих сорбентів від очищеної нафти виявилось складним і високовартісним процесом. Адже, окрім ефективного зниження кислотного числа нафти та нафтопродуктів за допомогою глинистих сорбентів, необхідно забезпечити й швидке та дешеве їх видалення. З цієї точки зору, поєднання глинистих частинок з магнітним модифікатором дозволить, на наш погляд, не тільки ефективно знизити кислотне число в мастилах, але й швидко вилучити відпрацьовану глину.

Отже, використання магнітних композиційних сорбентів на глинистій основі є перспективним напрямком при вирішенні і такої проблеми як очищення відпрацьованих мастил, застосування яких дозволить забезпечити високу ефективність процесу регенерації нафти та нафтопродуктів в цілому.

ВИСНОВКИ ДО ГЛАВИ 1

На підставі представленого літературного огляду можна зробити наступні висновки та окреслити напрямки дослідження в роботі:

- Через надзвичайну різноманітність виробничих процесів та постійно зростаючий перелік поллютантів в побутових стічних водах пошук універсальної, легкокерованої та адаптованої до різних виробничих масштабів технології очищення стічних вод є сьогодні актуальним питанням.
- Адсорбційні методи, які використовують дешеві природні глинисті мінерали є найбільш привабливими для знешкодження стічних вод, однак, основною проблемою їх використання залишається складність відділення відпрацьованого сорбенту від очищеної води.
- Економічна доцільність впровадження адсорбційних технологій у виробництво залежить безпосередньо від вартості сорбенту та можливості його регенерації, тому виникає потреба у розробці ефективних, здатних до регенерації, але низьковартісних сорбційних матеріалів.
- Поєднання адсорбційного очищення та магнітної сепарації виглядає перспективним напрямком у водоочищенні, адже сприяє створенню екологічно безпечної і економічно доцільної технології очищення стічних вод як від органічних, так і неорганічних забруднювачів без ризику вторинного забруднення водного середовища частинками відпрацьованого сорбенту.
- Найбільш раціональним магнітним модифікатором з технологічно-інженерної та економічної точки зору є нанорозмірний магнетит, який не тільки надає сорбційним матеріалам магнітних властивостей, але й впливає на їх пористу структуру, закономірності формування якої, згідно літературних джерел, є мало вивчені.
- Актуальним питанням залишається вибір як мінеральної основи для синтезу магнітних композиційних сорбентів, так і методу стабілізації нанорозмірних магнітних частинок на обраній мінеральній основі, адже необхідно забезпечити створення нанокомпозиційних мезопористих сорбентів для ефективного вилучення поллютантів різної природи з водних середовищ в великому діапазоні вихідних концентрацій.

- У літературі майже не зустрічаються дослідження, що присвячені вивченню закономірностей адсорбційного вилучення органічних барвників, ПАР та фосфатів з води магнітокерованими сорбентами на мінеральній основі та відсутні дані щодо їх вилучення після процесу сорбції магнітною сепарацією.
- В існуючих літературних джерелах бракує інформації стосовно можливості регенерації або утилізації відпрацьованих магнітних композиційних сорбентів на мінеральній основі. Вирішення даного питання є обов'язковим як з технологічної, так і з економічної і екологічної точок зору.

Отже, виявлення раціональних параметрів отримання магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі, що будуть ефективними сорбційними матеріалами до полютантів різного генезису, дозволить розробити екологічно безпечну і економічно доцільну технологію очищення стічних вод як від органічних, так і неорганічних забруднювачів без вторинного забруднення очищуваної води частинками відпрацьованого сорбенту.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Макарьчук О.В., Співак В.В. Процес очищення стічних вод від фенолу методом адсорбції на сапоніті. Матеріали IV Міжнародної (VI Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня 2012 р. К., 2012. С. 270.
2. Співак В.В., Астрелін І.М., Макарьчук О.В., Гаращенко В.І. Магнітокерована сорбція полютантів сапонітом з водного середовища. *Хімічна технологія: наука та виробництво*: матеріали I Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р. Шостка, 2012. С. 53.
3. Макарьчук О.В., Співак В.В. Очищення стічних вод від фенолу магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Екологія. Людина. Суспільство*: матеріали XV Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 26-30 вересня 2012 р. К., 2012. С. 42–44.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика вихідних матеріалів та реактивів

Як вихідні матеріали для синтезу магнітних композиційних сорбентів використовувались глинисті мінерали – сапоніт, палигорськіт, спонділова глини та магнетит у формі магнітної рідини.

Сапонітова глина Ташківського родовища Хмельницької області відноситься до шаруватих силікатів, є триоктаедричним Mg-монтморилонітом (група монтморилоніту) [126-127]. Просторова структурна формула зображена на рисунку 2.1.

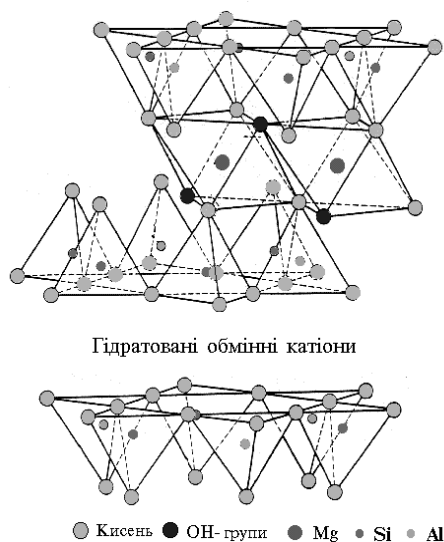


Рис. 2.1 Просторова структурна формула сапоніту

Палигорськітова глина Дашуківського родовища Черкаської області представляє собою Mg-алюмосилікат і відноситься до групи каолінів. Кристалічна структура відноситься до проміжного типу між шаруватими та ланцюжковими силікатами (рисунок 2.2) [126-127].

Спонділова глина Миколаївського родовища Донецької області належить до групи піроксену підгрупи клінопіроксену. За кристалічною структурою визначається як силікат ланцюжкового типу [126-127]. Просторова структурна формула зображена на рисунку 2.3.

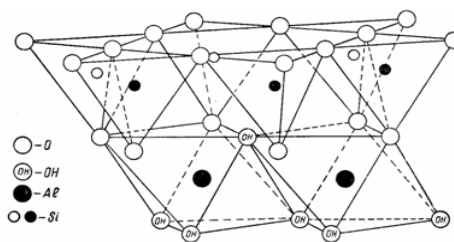


Рис. 2.2 Просторова структурна формула палигорськиту

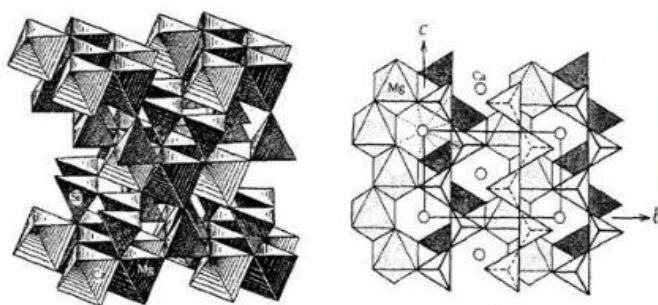


Рис. 2.3 Кристалічна структура спонділової глини: а – поліядерна модель в аксонометрії; б – проекція структури на площину yz

Характеристика глинистих мінералів представлена в таблиці 2.1 [128].

Реактиви синтезу магнітної рідини. Кислота хлоридна (HCl) – молекулярна маса 35,46, масова частка хлороводню не менше 35 %; густина 1,19 г/см³; безбарвна масляниста рідина (ДСТУ 857-95), $T_{\text{пл}} = -30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 48,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, необмежено розчинна у воді.

Ферум (III) хлорид 6-водний ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – молекулярна маса 270,30; вміст $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не менше 99 %; м'яка кристалічна маса жовто-бурого кольору, гігроскопічна, розчинна у воді (ДСТУ 4147-74).

Ферум (II) сульфат 7-водний ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – молекулярна маса 278,01; вміст $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не менше 99 %; блакитно-зелені кристали розчинні у воді (ДСТУ 4148-78).

Гідроксид амонію (NH_4OH) – існує лише в розчині. Молекулярна маса 35,05; масова частка аміаку не менше 25,0 %; густина 0,91 г/см³; гранично допустима концентрація (ГДК) в повітрі 20 мг/м³. Прозора безбарвна рідина (ДСТУ 9-92).

Кислота цитратна ($C_6H_8O_7$) – молекулярна маса 192,13; масова частка цитратної кислоти не менше 99,8 %; безбарвні кристали або білий порошок, розчинний у воді (ДСТУ 3652-69).

Таблиця 2.1

Характеристика глинистих мінералів

Глинистий мінерал	Сапоніт	Палигорськіт	Спонділова глина
Хімічна формула	$NaMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$	$(Mg_{0.669}, Al_{0.331})_4 \times (Si_4O_{10})_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$(Ca, Mg, Fe) \times (Mg, Fe)Si_2O_6$
Клас ІМА	Силікат	Силікат	Силікат
Тип кристалічної структури	Шаруватий	Шарувато-стрічковий	Ланцюжковий
Група	Монтморилоніт	Каолін	Піроксен
Базові мінерали	монтморилоніт	палигорськіт	піожиніт
Сингонія	моноклінна	моноклінна	моноклінна
Параметри комірки, Å	$a=5,3; b=9,14; c=16,9; \beta 97^\circ$	$a=12,78; b=17,86; c=5,24; \beta 95,78^\circ$	$a=9,7; b=8,95; c=5,24; \beta 108,59^\circ$
Відношення $a:b:c$	0,58:1:1,849	0,716:1:0,293	1,084:1:0,585
Об'єм елементарної комірки, Å ³	812,57	1189,95	431,18
Істинна густина, г/см ³	2,30	2,35	1,90

2.2 Характеристика полютантів

Барвники. Використовувались барвники катіонного (Малахітовий зелений, тетраметил-4,4'-діамінотрифенілметан, $C_{23}H_{25}N_2$) та аніонного типу (Конго червоний, динатрієва сіль 4,4'-біс-(1-аміно-4-сульфо-2-нафтлазо) біфенілу, $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$). 3D моделі обраних барвників наведено на рисунку 2.4.

Поверхнево-активні речовини. Процес адсорбції поверхнево-активних речовин досліджувався на прикладі аніонних ПАР додецилбензолсульфонату

натрію (сульфанолу, $C_{18}H_{30}SO_3Na$) та додецилсульфату натрію (лаурилсульфату натрію). 3D моделі молекул ПАР представлені на рисунку 2.5.

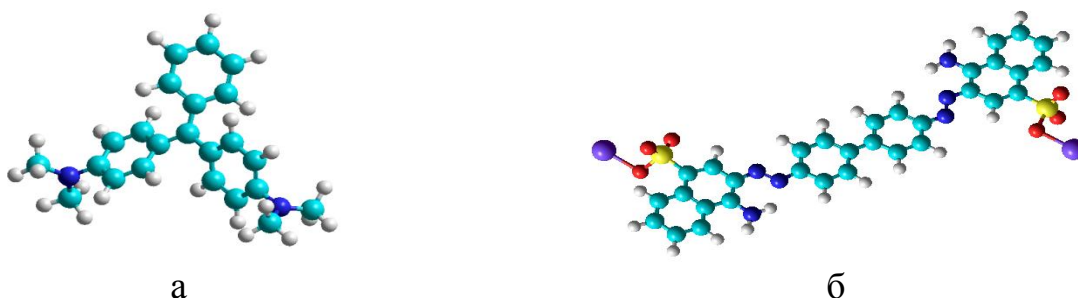


Рис. 2.4 3D моделі молекул барвників: а – малахітовий зелений; б – конго червоний: C – C; N – N; H – H; O – O; S – S; Na – Na

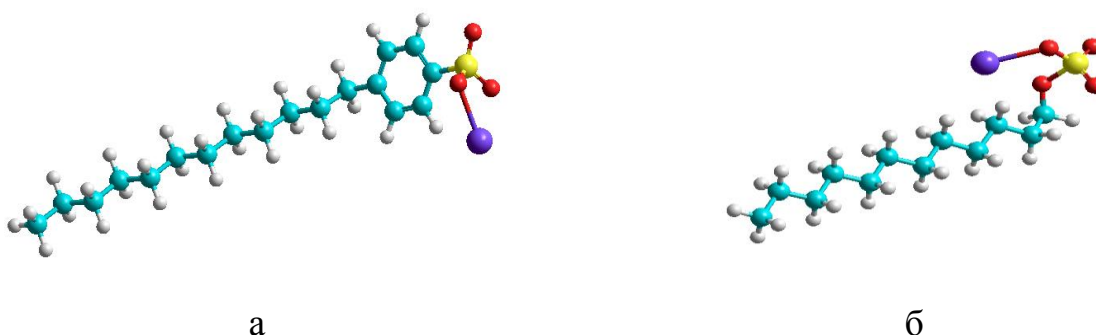


Рис. 2.5 3D моделі молекул ПАР: а – додецилбензолсульфонату натрію; б – лаурилсульфату натрію: C – C; N – N; H – H; O – O; S – S; Na – Na

Фосфати. Вилучення фосфатів досліджувалось в модельних розчинах на прикладі поліфосфатів: триполіфосфату натрію $Na_5P_3O_{10}$ та гексаполіфосфат натрію $Na_6P_6O_{18}$. 3D моделі поліфосфатів молекул зображено на рисунку 2.6.



Рис. 2.6 3D моделі молекул поліфосфатів: а – триполіфосфату натрію; б – гексаполіфосфат натрію: O – O; P – P; Na – Na

Характеристичні розміри молекул вищенаведених полютантів, розраховані за допомогою програми HyperChem, приведені в таблиці 2.2.

Характеристичні розміри молекул полютантів

Полютант	D, нм	V, нм ³
Малахітовий зелений	1,383	1,027
Конго червоний	2,616	1,599
Додецилбензолсульфонат натрію	2,119	0,718
Додецилсульфат натрію	1,539	0,269
Триполіфосфат натрію	0,491	0,050
Гексаполіфосфат натрію	0,610	0,165

2.3 Методики виявлення полютантів у водних розчинах**2.3.1 Визначення концентрації барвників**

Для визначення концентрацій барвників використовували спектрофотометричний метод. Аналіз проводили на приладі Spectrophotometer UV/VIS.

Розчини фотометрували відносно дистилату при довжині хвилі, що відповідає максимуму залежності $A = f(\lambda)$ на спектрі барвника (рисунки 2.7 та 2.8). Відповідні максимуми становлять: для малахітового зеленого – 613 нм, для конго червоного – 495 нм. Стандартні модельні водні розчини барвників (діапазон початкових концентрацій C_0 10-5000 мг/дм³) фотометрували при необхідному розбавленні. Далі будували калібрувальний графік в координатах оптична густина – вміст барвника [123].

Після процесу сорбції відбирали необхідну аліквоту з досліджуваного розчину і переносили в колбу на 100 см³, доводили до мітки дистильованою водою. Вимірювали оптичну густина. Користуючись градувальним графіком та враховуючи розбавлення аналізованої проби, знаходили вміст залишкової концентрації барвника. Розраховували вміст барвника в розчині за формулою [129]:

$$C_p = \frac{C \cdot V_k}{V_{ал.}}, \frac{мг}{дм^3}, \quad (2.1)$$

де C – концентрація барвника, визначена за калібрувальним графіком, мг/дм³;
 V_k – об'єм колби ($V_k=100$ см³), см³; $V_{ал.}$ – об'єм аліквоти, см³.

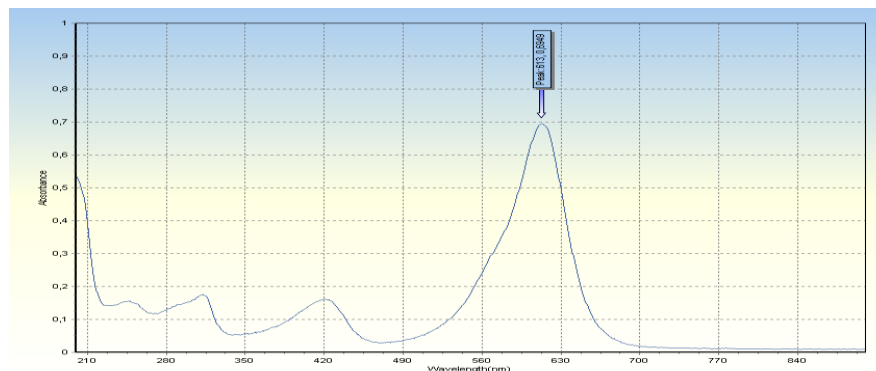


Рис. 2.7 Спектр малахітового зеленого

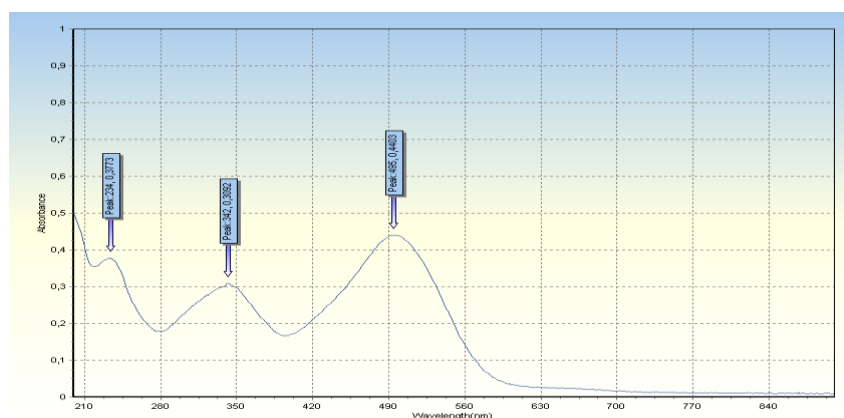


Рис. 2.8 – Спектр конго червоного

2.3.2 Визначення вмісту ПАР

Залишкова концентрація аніонної ПАР у водному розчині визначалась методом двофазового титрування (хлороформ:буферний розчин, рН 11) стандартним розчином катонної ПАР. Індикатор – бромфеноловий синій. Точка еквівалентності відповідає переходу фіолетового забарвлення верхнього шару в синє [130].

2.3.3 Встановлення концентрації поліфосфатів

Визначення фосфатів проводили фотометричним методом, що засновано на їх взаємодії з молибдатом амонію в кислому середовищі з утворенням молібдофосфорної гетерополікислоти $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, яка потім відновлювалась аскорбіновою кислотою до інтенсивно забарвленої молібденової сині. Фотометрування проводилось при довжині хвилі 882 нм. Для визначення вмісту поліфосфатів їх попередньо переводили в ортофосфати кипятінням з сульфатною кислотою [129].

2.4 Створення магнітних композиційних сорбентів на мінеральній основі

2.4.1 Синтез магнітної рідини

Магнетит у формі магнітної рідини отримували методом хімічного осадження твердої фази з розчину солей феруму (II) та (III) розчином лугу (метод Елмора). Оскільки магнітні властивості наночастинок магнетиту збільшуються при використанні осаджувача в ряду: $\text{LiOH} < \text{KOH} < \text{NaOH} < \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, як осаджувач використовували концентрований розчин гідроксиду амонію з масовою концентрацією 25 % [131].

Синтез магнітної рідини проводили наступним чином. Наважки феруму (III) та феруму (II), які становили 1,44 г та 0,72 г, відповідно (в перерахунку на кристалогідрати: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 6,995 г, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 3,595 г), розчиняли в мірній колбі на 250 см^3 2М розчином хлоридної кислоти з молярним співвідношенням $\text{Fe}^{2+} : \text{HCl} = 1 : 6$. Далі ретельно перемішували і доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Отриманий таким чином розчин переносили в хімічний стакан об'ємом 250 см^3 і при постійному перемішуванні та контролі рН нейтралізували концентрованим розчином гідроксиду амонію до значення рН 9-9,1 зі швидкістю подачі останнього

1-2 краплини в секунду (рисунок 2.9). Процес синтезу проводили за температури 40-50 °С при повільному перемішуванні протягом 40 хв [131-132].

Після сплину часу синтезу та відділення рідкої фази під дією магнітного поля до отриманого осаду наливали 100 см³ дистильованої води та перемішували протягом 20 хв. Дану операцію проводили тричі. Після остаточної промивки магнітний осад відділяли від рідкої фази в лабораторному магнітному відстійнику. Для синтезу МС використовувалась магнітна рідина з 50 %-им вмістом Fe₃O₄.

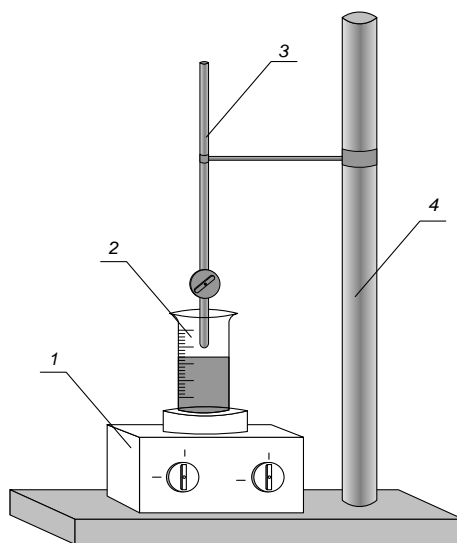
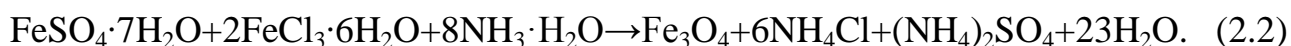


Рис. 2.9 Лабораторна установка для синтезу магнетиту у формі магнітної рідини: 1 – магнітна мішалка з електроприводом; 2 – терmostійкий хімічний стакан; 3 – бюретка; 4 – тримач

Схематично реакцію утворення магнетиту можна записати наступним чином [131]:



Для дослідження сорбційних властивостей нанорозмірний магнетит у формі магнітної рідини стабілізувався 50 %-им розчином лимонної кислоти при масовому співвідношенні магнетит : розчин лимонної кислоти 1:4.

2.4.2 Синтез магнітних композиційних сорбентів

Синтез магнітних композиційних сорбентів на мінеральній основі здійснювався відповідно до схеми, наведеної на рисунку 2.10.

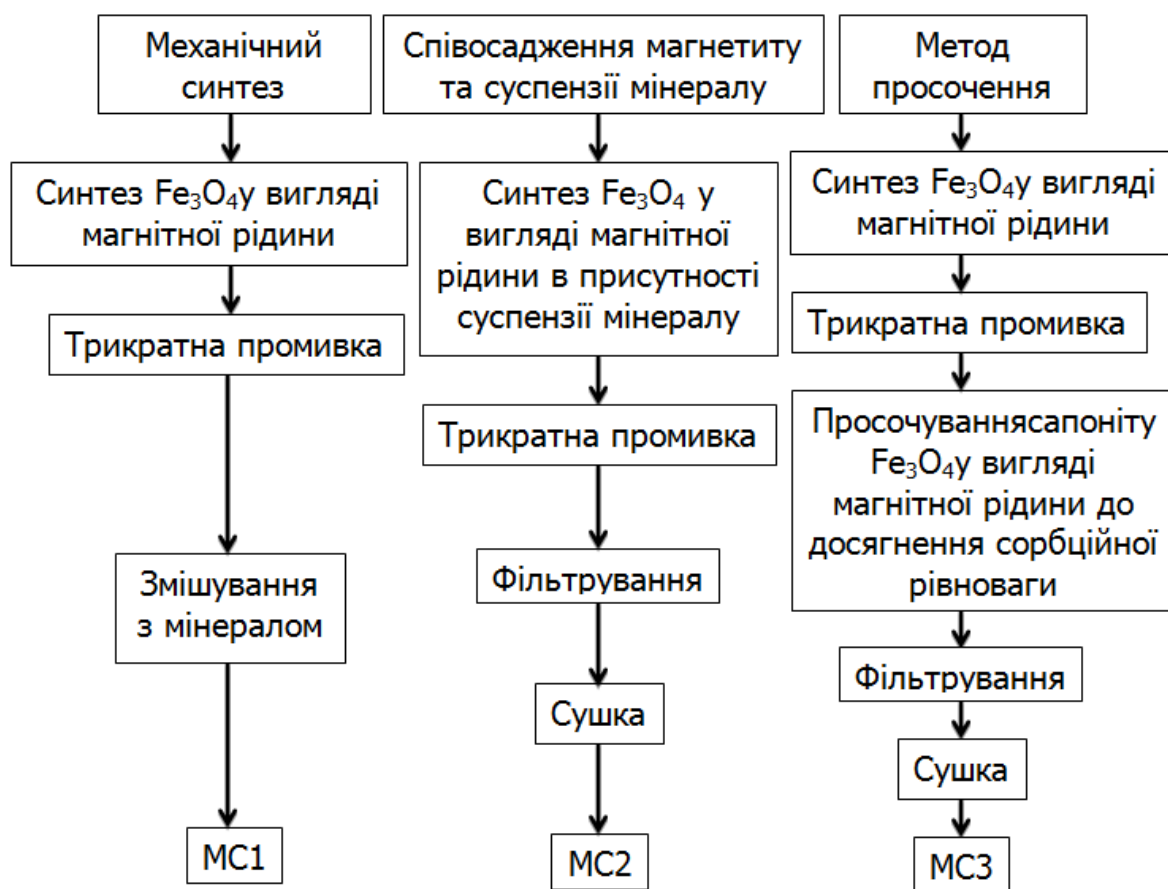


Рис. 2.10 Схема синтезу МС

Механічний синтез. МС1 отримували у формі пасти механічним змішуванням сухої глини з магнітною рідиною з наступним при співвідношенні 1:50 [133].

Спосіб співосадження. МС2 одержували методом співосадження глинистого мінералу та магнетиту. Для цього отримання магнітної рідини (пункт 2.4.1) відбувалось в присутності глини з розміром частинок ≤ 63 мкм. Одержану суспензію розділяли у лабораторному магнітному відстійнику та висушували за температури 110°C протягом доби.

Метод просочення. МС3 синтезували методом просочування, що реалізовувався шляхом перемішування глини з розміром частинок ≤ 63 мкм і

готової магнітної рідини (пункт 2.4.1). Отриману таким чином суспензію перемішували впродовж 30 хв для адсорбції Fe_3O_4 глинистим мінералом при інтенсивному перемішуванні. Одержану суспензію розділяли у лабораторному магнітному відстійнику та висушували при температурі $110\text{ }^\circ\text{C}$ протягом доби [134].

При необхідності кислотної активації природньої глинистої матриці просушену глину витримували в розчині хлороводневої кислоти концентрацією 20 % HCl при масовому співвідношенні тверда : рідка фаза 1 : 3 за температури кипіння реакційної суміші протягом 2 годин.

Додатково отримані методом просочення зразки МС було модифіковано нанорозмірним сульфідом молібдену MoS_2 . Процес синтезу нанокompозиту «Сапоніт/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ » є аналогічним до отримання МСЗ з введенням після етапу просочення магнітною рідиною стадії просочення колоїдним 1 %-им розчином MoS_2 при ультразвуковому диспергуванні з частотою 44 кГц протягом 30 хвилин.

2.5 Дослідження фізико-хімічних характеристик одержаних зразків сорбентів

2.5.1 Хімічний аналіз

Вимір масової долі (концентрації) хімічних елементів в зразках МС здійснювався аналізатором EXPERT 3L методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу без використання еталонів. Роздільна здатність Si-PIN детектора 155 еВ для лінії $\text{KaK}\alpha=5,9\text{ keV}$.

2.5.2 Дослідження поверхні сорбентів методом скануючої електронної мікроскопії

Для проведення скануючої електронної мікроскопії зразки МС та нативних глин, поміщали на металевий предметний столик круглої форми, який вносили в камеру скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним

мікроаналізатором РЕМ 106И. Далі камеру закривали і відкачували з неї повітря. Після цього сканували поверхню зразка, одержуючи зображення за різного збільшення, а також визначали поелементний вміст зразка у довільно обраних точках.

2.5.3 Рентгенофазовий аналіз

Визначення фазового складу проводились з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV. Дослідження всіх зразків проведено в мідному випромінюванні ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 0,15418 \text{ нм}$). Для дослідження зразків використано схему фокусування за Брегом-Брентано. Умови проведення досліджень: досліджений інтервал кутів 2Θ від -3 до 162° , крок зйомки – $0,04^\circ$, час витримки в точці – 2 с; тривалість зйомки одного зразка – 90 хв.

Аналіз отриманих рентгенівських спектрів та проведення кількісного та якісного фазового аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. PDXL є інтегрованим програмним комплексом для проведення рентгенофазового аналізу порошкових дифрактограм. Розрахунок розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та ступінь деформації кристалічної ґратки проведено за методом Халдера-Вагнера. Кількісний фазовий аналіз проведений методом RIR (Reference Intensity Ratio). Метод RIR полягає в порівнянні відношення інтенсивностей найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками [135].

2.5.4 Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектри пропускання записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR 470 в області $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Для обробки спектрів використовувалося програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ спектри відбиття в цій же області фіксували з використанням пристрою/приставки «Smart Orbit» при роздільній здатності 4 см^{-1} . Зразки змішували з попередньо

прожареним KBr (for spectroscopy, “Aldrich”) у співвідношенні зразок/KBr (1:30).

2.5.5 Термічний аналіз

Термічний аналіз зразків проводили на повітрі на термоаналізаторі Derivatigraf Q-1500 (MOM, Угорщина) в платиновому тиглі з використанням прожареного Al_2O_3 в якості еталону. Швидкості нагріву та температурні інтервали дослідження вказані при описанні одержаних даних.

2.6 Дослідження пористої структури методом адсорбції-десорбції азоту

Наважки зразків сорбентів, попередньо висушені за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$, поміщали в камеру приладу Quantachrome Autosorb (Nova 2200e), де створювали глибокий вакуум. Потім в камеру подавали рідкий азот з Дьюара (температура $-196\text{ }^\circ\text{C}$). Азот поступово випаровувався і сорбувався в порах зразків (тривалість адсорбції – 20 годин). Десорбцію азоту проводили впродовж 20 годин за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$. Масу азоту, сорбованого та десорбованого зразком, визначали за алгоритмом, вбудованим в програмне забезпечення приладу. Визначення питомої площі поверхні виконувалось за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера, площі поверхні мікропор – t-метод. Аналогічним чином визначали пористу структуру зразків. Розподіл мезо- і макропор за розміром проаналізовано за методом Баррета-Джойнера-Халенди, розподіл мікропор – метод Дубініна-Радускевича [136-137].

2.7 Дослідження сорбційних властивостей магнітних нанокompatитів

2.7.1 Дослідження кінетичних залежностей адсорбції полютанів

В п'ять пронумерованих колб місткістю 250 см^3 вносили по 100 см^3 модельного розчину полютанту (малахітового зеленого, конго червоного;

додецилбензолсульфонат натрію, додецилсульфат натрію; триполіфосфат натрію, гексаполіфосфат натрію) концентрацією 100 мг/дм³ (20 мг Р/дм³ у випадку поліфосфатів) та наважки відповідного композиційного сорбенту, нативної глини та магнітної рідини (в перерахунку на сухий Fe₃O₄) масою 1 г. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривали пробками та поміщали в струшувач на 5, 10, 15, 120 та 180 хв. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували та визначали залишкову (рівноважну) концентрацію забруднювача в пробі води.

З метою визначення впливу складу композиту на швидкість адсорбції з водних розчинів побудовано кінетичні залежності рівноважної концентрації поліютантів від часу проходження процесу сорбції $C_p=f(\tau)$ [138].

2.7.2 Моделювання кінетики адсорбційного вилучення поліютантів з водних розчинів

Для опису кінетики адсорбційного вилучення поліютантів з водних систем було використано моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійну модель Бойда-Адамсона. Модель псевдо-першого порядку описувалась рівнянням [139-143]:

$$\frac{da_t}{dt} = k_1 \cdot (a_p - a_t), \quad (2.3)$$

де a_p і a_t – рівноважна адсорбційна ємність та адсорбційна ємність в момент часу t , мг/г; k_1 – константа псевдо-першого порядку, хв⁻¹.

При інтегруванні в межах від $t = 0$ до $t = t$ і від $a_t = 0$ до $a_p = a_t$ рівняння (2.4) має вигляд:

$$\ln(a_p - a_t) = \ln(a_p) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t, \quad (2.4)$$

де a_p і a_t розраховувались згідно формули:

$$a_{t(p)} = \frac{(C_t - C_0) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (2.5)$$

де C_0 і C_t – початкова концентрація поллютанту та концентрація поллютанту в розчині в момент часу t , мг/дм³; V – об’єм модельного розчину води, дм³; m – маса зразка сорбенту, г.

Для опису моделі псевдо-другого порядку процесу адсорбції використовувалось рівняння [139-143]:

$$\frac{da_t}{dt} = k_2 \cdot (a_p - a_t)^2, \quad (2.6)$$

де k_2 – константа псевдо-другого порядку, г/(мг·хв).

Інтегральна форма рівняння псевдо-другого порядку кінетики адсорбції:

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_p^2} + \frac{t}{a_p}}. \quad (2.7)$$

Аналіз кінетичних кривих було проведено з використанням дифузійної моделі кінетики Бойда-Адамсона [144]:

$$F = \frac{\theta_t}{\theta_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right), \quad (2.8)$$

де θ_t і θ_∞ – це ступінь насичення сорбенту після сплину часу t та при безкінечній тривалості процесу, відповідно; F – ступінь досягнення рівноваги; D – дифузійний коефіцієнт, см²/с; r – радіус частинок сорбенту, мм; n – ряд цілих чисел 1, 2, 3, 4, 5.

Критерій Фур’є:

$$\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = Bt. \quad (2.9)$$

де B – константа швидкості дифузії, що дорівнює:

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{r^2}. \quad (2.10)$$

При підстановці рівняння 1 в рівняння 2 одержувалось:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (2.11)$$

де Bt – безрозмірна величина, що є рішенням моделі дифузії в твердій частці.

Значення Bt встановлювалось відповідно до експериментально визначеної величини F за таблицею рішень дифузійної моделі Бойда-Адамсона (таблиця 2.3) [145]. Для визначення дифузійного лімітування процесу адсорбції будувались графічні залежності Bt і $-\ln(1-F)$ від t . Наявність лінійної залежності $Bt=f(t)$ свідчить, що лімітуючою стадією адсорбції є внутрішня дифузія полютанту в частці сорбенту, а лінійної залежності $-\ln(1-F)=f(t)$ – що швидкість адсорбції визначається стадією зовнішньої дифузії.

Таблиця 2.3

Рішення моделі дифузії

$Bt \cdot 10^4$	F	$Bt \cdot 10^2$	F	Bt	F
0,1	0,0035	0,2	0,035	0,8	0,720
0,2	0,0050	1,0	0,090	1,0	0,775
0,4	0,0070	2,0	0,125	1,3	0,818
0,6	0,0083	3,0	0,155	1,5	0,865
0,8	0,0095	4,0	0,180	2,0	0,915
1,0	0,0105	5,0	0,205	2,5	0,950
1,5	0,0130	6,0	0,225	3,0	0,970
2,0	0,0153	8,0	0,265	3,5	0,980
3,0	0,0190	10,0	0,300	–	–
4,0	0,0228	15,0	0,365	–	–
5,0	0,0240	20,0	0,420	–	–
6,0	0,0260	25,0	0,462	–	–
8,0	0,0300	30,0	0,497	–	–
10,0	0,0340	40,0	0,555	–	–
15,0	0,0420	50,0	0,605	–	–
20,0	0,0480	60,0	0,650	–	–
30,0	0,0590	70,0	0,690	–	–

За умови лінійності залежності $Bt = f(t)$, величина константи B відповідає тангенсу кута нахилу прямої $Bt=f(t)$, а середнє значення коефіцієнта дифузії визначається за формулою, $\text{см}^2/\text{с}$:

$$D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}. \quad (2.12)$$

2.7.3 Побудова ізоTERM адсорбції на магнітокерованих сорбентах

Наважку порошкоподібних магнітокерованих сорбентів та нативних глинистих мінералів масою 0,5 г вносили в пронумеровані круглодонні колби, заповнені пробами моделі води об'ємом 50 см³ при концентрації поллютантів:

- барвники – 10-5000 мг/дм³;
- ПАР – 10-1000 мг/дм³;
- Поліфосфати в перерахунку на Р – 5-700 мг Р/дм³.

Одержана суспензія підлягала струшуванню в шейкері протягом 2 год.

Після встановлення адсорбційної рівноваги суспензія центрифугувалась (центрифуга MPW-310 з частотою 3000 об/хв). Одержаний фугат використовували для визначення рівноважної концентрації забруднювачів за методиками, наведеними в пункті 2.3. Розраховувалось значення адсорбції поллютантів з водних систем [138]:

$$a_{t(p)} = \frac{x}{m}, \quad (2.13)$$

де $a_{t(p)}$ – адсорбція x мг поллютанту на 1 г сорбенту, мг/г; x – кількість адсорбованого забруднювача з 50 см³ розчину (показник адсорбції), мг.

$$x = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 50}{1000}, \quad (2.14)$$

де C_0 та – початкова концентрація поллютанту в модельному розчині, мг/дм³; C_p – залишкова концентрація, мг/дм³.

Для порівняння адсорбційних властивостей магнітокерованих сорбентів та нативних глинистих мінералів будувались ізоТЕРМИ сорбції $a_{t(p)} = f(C_p)$ та визначався ступінь вилучення поллютанту [138]:

$$X = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100, \%, \quad (2.15)$$

де C_0 та C_p – початкова та залишкова концентрація забруднювача в модельному розчині, мг/дм³.

2.7.4 Моделювання адсорбції за допомогою моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича

Модель адсорбції Ленгмюра кількісно описує формування моношару адсорбату на поверхні пор сорбенту та передбачає рівність енергії усієї поверхні сорбенту. Базуючись на вказаних припущеннях, модель адсорбції Ленгмюра описується рівнянням [142-143, 146]:

$$a_p = \frac{a_0 \cdot K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (2.16)$$

в лінійній формі:

$$\frac{1}{a_p} = \frac{1}{a_0} + \frac{1}{a_0 \cdot K_L \cdot C_p}, \quad (2.17)$$

де C_p – рівноважна концентрація адсорбату, мг/дм³; a_p – рівноважна адсорбція, мг/г; a_0 – максимальна адсорбційна ємність моношару, мг/г; K_L – константа ізотерми Ленгмюра, дм³/мг.

Для опису адсорбції на гетерогенній поверхні застосовувалась модель Френдліха. Згідно з цією моделлю адсорбційні центри володіли різними значенням енергії взаємодії з адсорбатом. Тобто, в першу чергу насичувались адсорбційні центри з вищою енергією. Рівняння адсорбційної моделі Френдліха [142-143, 146]:

$$a_p = K_f \cdot C_p^{\frac{1}{n}}, \quad (2.18)$$

та в лінеаризованій формі:

$$\log a_p = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_p. \quad (2.19)$$

де C_p – рівноважна концентрація адсорбату, мг/дм³; a_p – рівноважна адсорбція, мг/г; n – параметр інтенсивності адсорбції, що характеризує взаємодію між адсорбентом та адсорбатом; K_f – константа ізотерми Френдліха, мг/г.

Адсорбційна модель Тьомкіна, враховуючи взаємодію між адсорбентом та адсорбатом, передбачала лінійну обернено пропорційну залежність між теплою адсорбції молекул адсорбату та ступенем заповнення поверхні адсорбенту. Рівняння моделі адсорбції Тьомкіна має вигляд [142-143, 146]:

$$a_p = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(A_T \cdot C_p), \quad (2.20)$$

у лінійній формі:

$$a_p = B \cdot \ln A_T + B \cdot \ln C_p, \quad (2.21)$$

$$B = \frac{RT}{b_T}, \quad (2.22)$$

де C_p – рівноважна концентрація адсорбату, мг/дм³; a_p – рівноважна адсорбція, мг/г; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; A_T – константа рівноваги адсорбційної взаємодії, дм³/г; b_T – константа ізотерми Тьомкіна; B – константа теплоти адсорбції, Дж/моль.

Для встановлення механізму адсорбції та розподілу теплоти Гауса на гетерогенній поверхні адсорбенту було використано також модель Дубініна-Радускевича [142-143, 146]:

$$a_p = a_0 \cdot \exp(-K_{ad} \cdot \varepsilon^2), \quad (2.23)$$

$$\ln a_p = -K_{ad} \cdot \varepsilon^2 + \ln a_0, \quad (2.24)$$

де a_p – рівноважна адсорбція, мг/г; a_0 – теоретична максимальна ємність сорбенту, мг/г; K_{ad} – константа ізотерми Дубініна-Радускевича, моль²/кДж²; ε – параметр ізотерми Дубініна-Радускевича.

Даний підхід використовується для визначення фізичної або хімічної природи адсорбційної взаємодії. Середнє значення вільної енергії, необхідної

для вилучення адсорбентом молекули з адсорбційного середовища в розрахунку на молекулу адсорбату, визначається за формулою (адсорбційний потенціал) [142-143, 146]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}. \quad (2.25)$$

Параметр ε розраховувався за формулою:

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_p}\right), \quad (2.26)$$

де R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К;
 C_p – рівноважна концентрація адсорбату, мг/дм³.

2.7.5 Вплив рН середовища на сорбцію поліютантів синтезованими сорбентами

Адсорбція барвників МС проводили в діапазоні рН 1,5-12,5. рН водного середовища регулювали за допомогою 0,1 М розчинів НСІ та NaOH. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривали пробками та поміщають в струшувач на 60 хв. В круглодонні колби місткістю 250 см³ вносили по 100 см³ модельного розчину барвника концентрацією 100 мг/дм³, корегували показник рН та додавали наважку сорбенту масою 1 г. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували, визначали залишкову (рівноважну) концентрацію барвника в пробі та будували графічну залежність $a=f(\text{pH})$ [138].

2.7.6 Визначення точки нульового заряду та густини заряду поверхні

Для визначення точки нульового заряду готували розчини фонових електролітів об'ємами 50 см³ з концентраціями NaCl 0,1, 0,01, 0,001 моль/дм³ та додавали МС і нативні глини (10 г/дм³). Суспензії сорбентів переносили в колби для титрування, закривали кришками і відстоювали протягом 1 доби. Після цього розчини титрували 0,1 М розчинами НСІ та NaOH. Титрування

припиняли, коли кожне наступне значення рН відрізнялося від попереднього не більше, ніж на 0,02. В одній системі координат будували криві потенціометричного титрування в присутності фонового електроліту (NaCl) з трьома різними концентраціями. Точка, в якій, незалежно від концентрації фонового електроліту, значення рН були аналогічні, і є точкою нульового заряду.

Густину заряду поверхні розраховували за формулою [147]:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{\text{пит.}}} \cdot 100, \quad (2.27)$$

де σ_0 – густина заряду поверхні, мкКл/см²; $F=96500$ К/г-екв; C – концентрація HCl або NaOH, г-екв/см³; ΔV – об'єм доданого HCl або NaOH, см³; m – маса сорбента, г; $S_{\text{пит.}}$ – питома площа поверхні, м²/г.

2.7.7 Термодинамічні параметри адсорбції

В три круглодонні пронумеровані колби місткістю 250 см³ вносили по 100 см³ модельного розчину полютанту $C_0 = 100$ мг/дм³ (20 мг Р/дм³ у випадку поліфосфатів) і наважки МС та нативної глини масою 1 г. Колби, з одержаними суспензіями, щільно закривали пробками та поміщали в струшувач на 60 хвилин при температурі 293, 323, 343 К. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугували та визначали залишкову (рівноважну) концентрацію забруднювача в пробі (пункт 2.3).

Зміна вільної енергії Гіббса процесу адсорбції при різних температурах розраховувалась відповідно рівнянню [139]:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_D, \quad (2.28)$$

де R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К); K_D – константа рівноваги при температурі T , К.

Значення константи рівноваги встановлювалось згідно з рівняння:

$$K_D = \frac{C_{Bp}}{C_{Ap}}, \quad (2.29)$$

де C_{Bp} і C_{Ap} – рівноважна концентрація поллютанту у фазі сорбенту та в об'ємі модельного розчину води, відповідно, мг/дм³.

Відповідно до рівняння термодинаміки зміна енергії Гіббса:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (2.30)$$

З метою визначення термодинамічних параметрів адсорбції (ΔG° , ΔH° , ΔS°) забруднювачів з водних розчинів будували залежності логарифму константи рівноваги адсорбції від оберненої до температури величини $\ln K = f(1/T)$ відповідно до рівняння Вант Гоффа [139]:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \quad (2.31)$$

2.7.8 Визначення концентрації феруму у водних розчинах після сорбційного очищення

З метою перевірки відсутності ризику вторинного забруднення очищеного водного середовища йонами феруму, що можуть потрапляти з магнітних сорбентів, визначалась сумарна концентрація Fe^{2+} та Fe^{3+} . Сумарна концентрація йонів феруму досліджувалась фотометричним методом на спектрофотометрі Spectrophotometer UV/VIS за оптичною густиною сульфосаліцилатного комплексу в лужному середовищі ($9 < pH < 11,5$) зі смугою поглинання при $\lambda = 416$ нм.

2.8 Дослідження магнітних властивостей композиційних сорбентів

2.8.1 Визначення основних магнітних характеристик

Коерцитивну силу, питому намагніченість та залишкову індукцію вимірювали балістичним методом на магнітометрі Штейнберга, що зображений

на рисунку 2.11. Метод вимірювання полягав у зміні магнітного потоку, що проходив через вимірювальну котушку, яка оточує зразок, при зміні намагнічуючого поля. Магнітометр калібрувався за допомогою зразка магнетиту, намагніченість якого була відома (еталонний зразок, 100 % феромагнітна фаза) [148].

Схема магнітометру Штейнберга представлена на рисунку 2.11. Потужний електромагніт 1 створював в зазорі 6 магнітне поле напруженістю в кілька кілоерстед. В каналі полярних наконечників 2 розміщена невелика піч або соляна ванна 3. В зазорі електромагніта знаходилась балістична котушка 5. Величина потоку пропорційна намагніченості насичення зразка і напруження поля, тому відхилення гальванометра 4 становило:

$$\alpha = kS(4\pi I_s + H_l), \quad (2.32)$$

де k – коефіцієнт; S – площа поперечного перерізу зразка; H_l – зовнішнє поле.

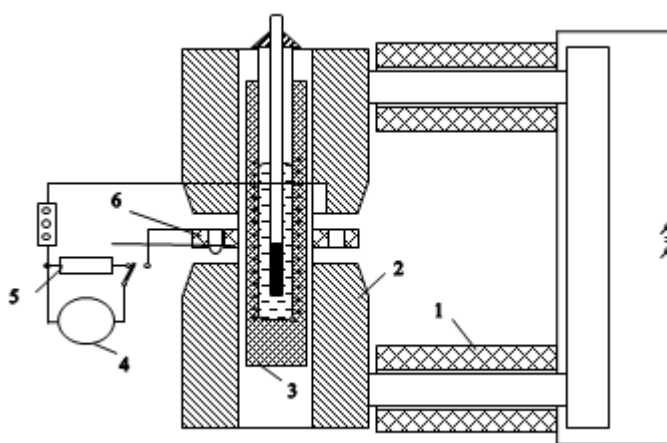


Рис. 2.11 Схема магнітометра Штейнберга: 1 – електромагніт; 2 – полярні наконечники; 3 – соляна ванна; 4 – гальванометр; 5 – балістична котушка; 6 – зазор.

2.8.2 Мессбаурівська спектроскопія

Мессбауерівські спектри отримано на спектрометрі MS1101E в режимі з постійним прискоренням. В якості джерела γ -квантів було використано джерело $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Спектри були збережені в багатоканальному аналізаторі з

512 каналами. Калібрування ізомерного зсуву здійснювалось відносно металічного α -Fe.

2.9 Дослідження процесу магнітної сепарації відпрацьованих сорбентів

В лабораторних умовах експерименти проводили на дослідній установці, яка представляла собою скляний циліндр ємністю 250 см^3 , оточений корпусом, до якого кріпилися постійні магніти. Зразки МС та нативних глин було поміщено в зовнішнє магнітне поле (ЗМП), напруженість якого варіювалась, в залежності від конфігурації розміщення магнітів між ними від 20 мТл до 220 мТл.

Для дослідження ефективності прояснення водного середовища в магнітному полі використовували дві конфігурації розміщення постійних магнітів в елементарній комірці – два ряди магнітів, розміщення магнітів по піраміді (рисунок 2.12) [149-150].

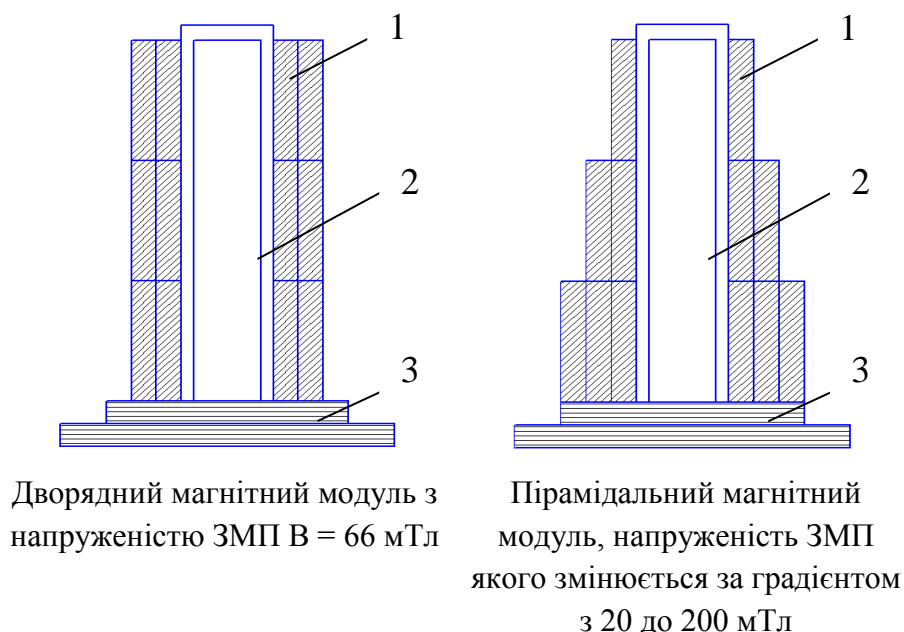


Рис. 2.12 Варіанти конструкцій магнітного модуля для дослідження осадження сапонітового МС в магнітному полі: 1 – магніти; 2 – скляний циліндр; 3 – корпус.

Рациональний спосіб синтезу та вміст магнетиту в композиційному сорбенті встановлювали також з точки зору магнітних властивостей МС, що обумовлюють залишкову концентрацію його завислих частинок у водному середовищі, опосередковано – з огляду на швидкість прояснення водного середовища (осадження колоїдних частинок в ЗМП).

Залишкова концентрація завислих частинок сорбенту визначалась фотометрично методом турбідиметрії. Лінійна швидкість осадження частинок розраховувалась за законом Стокса:

$$v_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} \cdot g \cdot R^2, \quad (2.33)$$

де μ – показник динамічної в'язкості, Па·с; R – радіус сферичної частинки, м; g – прискорення вільного падіння, м/с²; ρ_p – густина частинки, кг/м³; ρ_f – густина рідини, кг/м³.

2.10 Оцінка розмірів частинок сорбентів турбідиметричним методом

Згідно закону Релея, можна оцінити розміри частинок за допомогою фотометричних методів, зокрема, турбідиметрії. Для проведення дослідження суспензії композитів наливали в кювету товщиною 1 см і поміщали в спектрофотометр Spectrophotometer UV/VIS, оптичну густину вимірювали відносно дистильованої води. Потім визначали оптичні густини за різних значень довжин хвиль в діапазоні 400÷600 нм з кроком 25 нм, щоразу обнулюючи покази приладу при зміні довжини хвилі. Одержані значення логарифмували і будували залежність логарифма оптичної густини від логарифма довжини хвилі. За тангенсом кута нахилу побудованої прямої визначали показник заломлення суспензії, а далі – за методом Геллера оцінювали розмір частинок зразків сорбентів [151].

2.11 Регенерація та утилізація осадів водоочищення

2.11.1 Визначення вологості осаду відпрацьованого сорбенту

Визначення вологості осадів відпрацьованих сорбентів (шламу) здійснювали згідно з стандартним методом визначення вологи порошкоподібних глин [152].

2.11.2 Термічна регенерація відпрацьованих сорбентів

Відновлення адсорбційних властивостей сорбентів здійснювалось методом термічної регенерації. Десорбції підлягали зразки сорбентів, що адсорбували барвник малахітовий зелений. Масове співвідношення відпрацьований сорбент : дистильована вода становило 1:300. Температурний режим регенерації відповідав 90 ± 5 °С, тривалість регенерації – 60 хв. Десорбція політантау із зразків сорбентів реалізовувалась в межах 10 регенераційних циклів [138].

2.11.3 Утилізація у вигляді керамічної цегли

Утилізація полягала у введенні відпрацьованого магнітного сорбенту, одержаного в результаті очищення стічних вод від органічних барвників та ПАР концентрацією 100 мг/дм³, до керамічної шихти в кількості 5 % та пластичному формуванні зразків керамічної цегли. Термічна обробка цегли відбувалась за температури 90 ± 5 °С протягом 24 годин, при 100-1000 °С впродовж 4,5 годин при поступовому підйомі температури з кроком 100 °С кожні 0,5 години та прокалюванні при 1050 ± 5 °С протягом п'яти годин. Дослідні зразки піддавали випробуванням на міцність при стисканні та екстракції (екстрагент хлороформ:етилацетат 1:1) для визначення залишкового вмісту барвників у цеглі. Випробування проведено згідно з [153-154].

2.11.4 Визначення залишкового вмісту барвників методом хроматографії

Визначення залишкового вмісту барвників, що не піддались термічній деструкції при випалі керамічної цегли, виконано методом газової хроматографії з масдетектором GS-MS на хроматографі HP 8860.

2.11.5 Утилізація у формі мінеральної добавки до бетонів

Відпрацьовані магнітні композиційні сорбенти утилізовано у формі клінкерних мінеральних добавок, отриманих при прожарюванні (1450 °C) сировинної шихти виробництва цементного клінкеру, що містить шлам відпрацьованих магнітних сорбентів у кількості 7 %. Шлам магнітних сорбентів одержано в результаті очищення стічних вод, що містили 100 мг/дм³ органічних барвників та ПАР. Дослідні зразки-куби бетону B30P4F200W6, заформовані при додаванні до формувальної маси 0,2 % клінкерної мінеральної добавки. Лабораторні дослідження були проведені відповідно до [155].

2.12 Регенерація відпрацьованих мастил

2.12.1 Визначення раціональних технологічних параметрів

Раціональні технологічні параметри регенерації мастил (змащувальних рідин) визначались при адсорбційному очищенні з метою зниження кислотного числа (КЧ, мг КОН/г) за температур 20 °C та 80 °C; тривалості адсорбції від 10 до 120 хвилин; доза сорбенту – від 1 % до 30 % від маси мастила, що підлягало регенеруванню. Показник КЧ мастил до і після регенерації визначався як в [156-157]. На основі отриманих експериментальних даних будувались ізотерми та кінетичні криві процесу регенерації змащувальних рідин при різних температурах.

2.12.2 Регенерація відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива

Регенерація відпрацьованих змащувальних рідин реалізувалась в колонці діаметром 30 мм, заповненій гранульованим композиційним сорбентом MCSp-7 (висота завантаження – 3-5 см), зверху та знизу якого було встановлене поліпропіленове волокно товщиною 0,5 см з діаметром пор 5 мкм. Гранулювання сорбенту полягало в екструзії пасти вода : MCSp-7 при масовому співвідношенні 1 : 10 через фільтри діаметром 2 мм. Сушіння гранул при 110 °С тривало 5-7 годин. Швидкість фільтрування мастил становила 1 см³/с. Аналіз ефективності регенерації відпрацьованих змащувальних рідин здійснювався за показником КЧ, що визначався титрометричним методом аналізу аналогічно до пункту 2.12.1. Для дослідження процесу регенерації використовувались гідравлічні, турбінні та трансформаторні мастила.

Очищення біодизельного палива ORLEN GROUP (Poland) з метою забезпечення відповідності основних показників якості європейським нормативним документам було реалізовано методом адсорбції на магнітному композиційному сорбенті. Технологічні параметри прцесу адсорбції: доза сорбенту – 10 %, температура – 20 °С, тривалість – 60 хв. Після інтенсивного перемішування магнітний наноконпозиційний сорбент відділявся від очищеного дизельного палива методом магнітної сепарації. Аналіз якості біодизельного палива до та після очищення виконано в незалежній європейській лабораторії I-Petrol, свідоцтво про акредитацію № АВ 1653 РСА (м. Катовіце, Польша).

РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ МАГНІТНИХ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ НА ГЛИНИСТИХ ОСНОВАХ

3.1 Вибір методу синтезу магнітних композиційних сорбентів

У цьому підрозділі представлені результати дослідження магнітних композиційних сорбентів шляхом модифікування мінеральної матриці сапоніту магнетитом у формі магнітної рідини за трьома методами: механічний синтез (МС1), співосадження (МС2) та просочення (МС3).

Як мінеральну основу було обрано сапоніт. Вибір сапоніту серед інших глинистих мінералів обумовлено його високою адсорбційною здатністю до органічних та неорганічних поллютантів [65].

Перевірка ефективності сорбційних властивостей МС1, МС2 та МС3 здійснювалась шляхом побудови ізотерм адсорбції органічних барвників: катіонного – Малахітовий зелений, аніонного – Конго червоний та порівнянням інтенсивності магнітної сепарації відпрацьованих сорбентів. Обрані на підставі адсорбційно-магнітних характеристик МС2 та МС3 були досліджені методами енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії, термічного аналізу, аналізу заряду поверхні та аналізу пористої структури способом адсорбції-десорбції азоту. МС1 вищенаведеними методами не досліджувався через отримання даного композиту простим змішуванням сапоніту та пасти магнітної рідини, характеристики яких визначались паралельно.

3.1.1 Елементний склад сорбентів на основі сапонітової глини

Результати елементного аналізу щодо хімічного складу магнітних композиційних сорбентів та природньої сапонітової глини (таблиця 3.1) демонструють зростання вмісту Fe на 2-3 % в складі композитів (МС2 – 42,4-

44,0 %, MC3 – 42,4-44,2%, сапоніт – 35,9-37,4 %) при відносно постійній концентрації базових елементів кристалічної ґратки сапоніту: Mg, Al, Si, що свідчить про закріплення магнетиту на поверхні та в порах сапоніту.

Таблиця 3.1

Хімічний склад MC2, MC3 та нативного сапоніту

Елемент	Сапоніт	MC2	MC3
	Масова частка, %		
Mg	5,3-7,2	4,1-4,3	4,0-5,1
Al	4,9-5,8	4,6-4,7	4,0-4,1
Si	22,7-23,7	19,0-23,4	19,6-24,8
S	0,0-0,2	0,0-0,5	0,0-0,1
Ca	24,6-25,9	21,5-24,0	21,6-23,2
Ti	2,2-3,0	2,2-2,7	2,1-2,2
V	0,1-0,2	0,1-0,20	0,1-0,2
Cr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Mn	0,9-1,2	0,7-0,9	0,8-0,9
Fe	35,9-37,4	42,4-44,0	42,4-44,2
Ni	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Cu	0,1-0,2	0,10-0,2	0,1-0,2
Zn	0,1-0,2	0,1-0,2	0,0-0,1
Sr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1

3.1.2 Фазовий склад отриманих композиційних сорбентів

Дифрактограми зразків MC2, MC3 та нативної сапонітової глини представлені на рисунку 3.1. На дифрактограма нативного сапоніту (рисунок 3.1, а) ідентифіковані фази: сапоніт, монтморилоніт, кварц, кальцит, феруму (II) оксид. На дифрактограма зразка MC2, отриманого методом співосадження, також присутні визначені в сапоніті фази сапоніт, монтморилоніт, кварц, кальцит, феруму (II) оксид, і, окрім цього, виявлені піки, що належать гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і магнетиту (Fe_3O_4) (рисунок 3.1, б). На дифрактограмі зразка MC3, синтезованого шляхом просочення мінеральної матриці магнітною рідиною, (рисунок 3.1, в) присутні всі фази, що притаманні нативному сапоніту, і додатково знайдені піки, які належать виключно магнетиту Fe_3O_4 . Порівнюючи

інтенсивність піків, що відповідають Fe_3O_4 в зразках МС2 і МС3, було виявлено, що більший вміст магнетиту є притаманним для зразка, отриманого методом просочення. Даний факт дав підстави очікувати, що МС3 буде мати кращі магнітні властивості, ніж МС2.

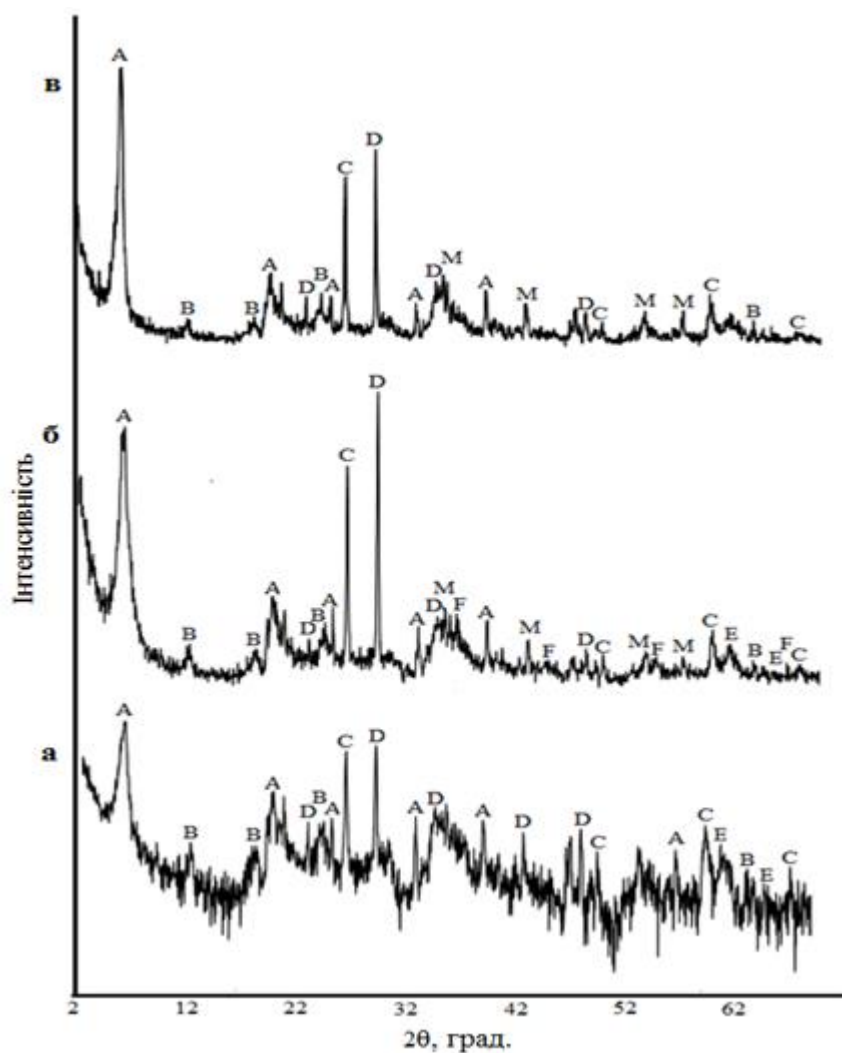


Рис. 3.1 Дифрактограми адсорбентів: сапоніт, МС 2, МС 3: А – сапоніт $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; В – монтморилоніт $\text{NaMgAlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; С – кварц SiO_2 ; D – кальцит CaCO_3 ; E – оксид феруму (II) FeO ; F – оксид феруму (III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; М – магнетит Fe_3O_4 ; а – дифрактограма нативного сапоніту; б – дифрактограма МС2; в – дифрактограма МС3

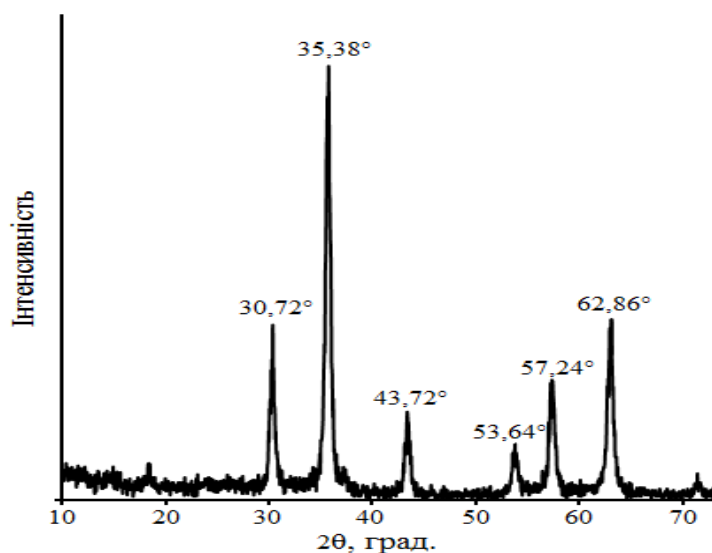


Рис. 3.2 Дифрактограма магнетиту

На дифрактограмі магнетиту присутні виключно піки, характерні для Fe_3O_4 , при значеннях 2θ : $30,72^\circ$, $35,38^\circ$, $43,72^\circ$, $53,64^\circ$, $57,24^\circ$, і $62,86^\circ$ (рисунок 3.2). Отже, в результаті синтезу Fe_3O_4 за способом Елмора у формі магнітної рідини одержано чистий модифікуючий магнітний агент.

3.1.3 СЕМ зображення нанокомпозитів

На рисунку 3.3 представлено СЕМ-зображення поверхні нативного сапоніту та зразків МС2, МС3 при збільшенні в 1000 разів. Для зразків МС2 та МС3 спостерігається присутність білих точок на поверхні частинок сапоніту. Відповідно до загального хімічного аналізу поверхні методом скануючої мікроскопії (таблиця 3.2), у складі МС2 та МС3 збільшується відносний вміст оксидів феруму Fe. Точковий хімічний аналіз (рисунок 3.4, таблиця 3.3) з високою точністю доводить осадження оксидів феруму також на поверхні сапоніту (білі точки на рисунку 3.3 б, в та 3.4 а, б).

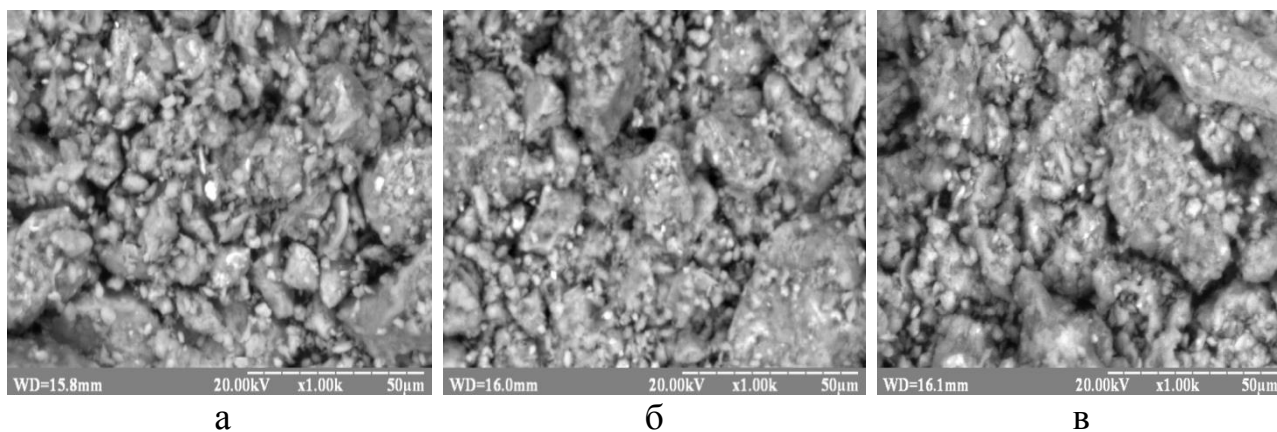


Рис. 3.3 СЕМ-зображення поверхні сапоніту (а), МС2 (б), МС3 (в) при збільшенні 1000х

Таблиця 3.2

Хімічний аналіз поверхні усереднених проб зразків (скануюча мікроскопія)

Елемент	Сапоніт	МС2	МС3
	Вміст, % мас.		
Mg	6,1	4,2	2,3
Al	7,4	5,8	4,2
Si	31,7	23,9	14,6
Ca	9,8	5,9	19,6
Fe	43,8	60,2	58,3

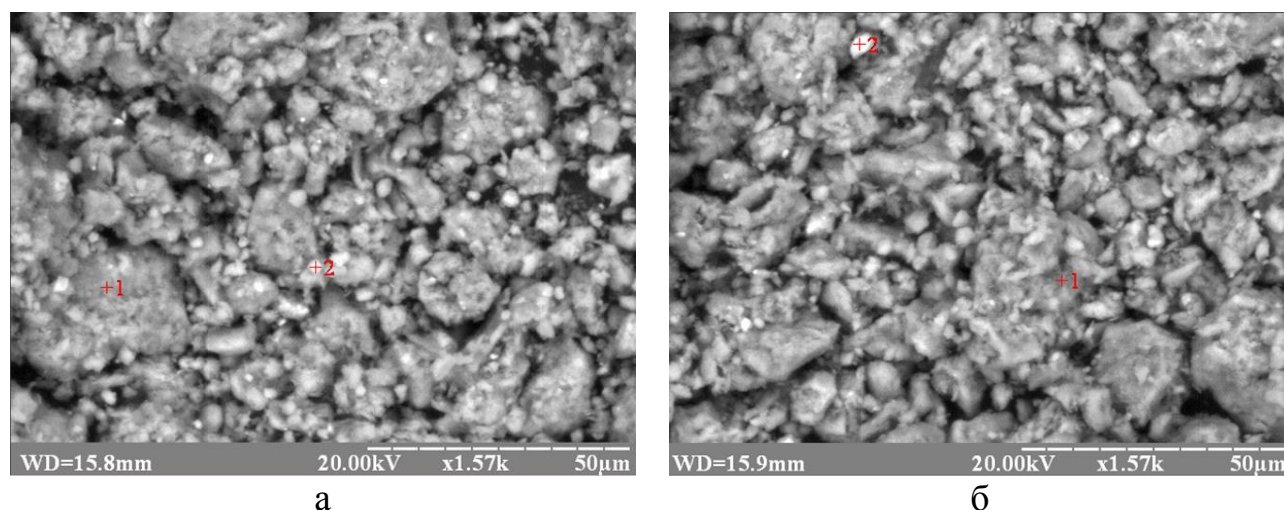


Рис. 3.4 СЕМ-зображення поверхні МС2 (а), МС3 (б) при збільшенні 1570х

Точковий хімічний аналіз поверхні зразків методом скануючої мікроскопії

Елемент ↓	МС2		МС3	
	Вміст, % мас.			
Точка→	1	2	1	2
Mg	0,6	3,6	1,1	0,7
Al	0,7	5,2	3,1	0,6
Si	3,4	18,7	13,4	2,3
Ca	2,5	55,2	7,7	1,7
Fe	92,8	17,4	74,8	94,7

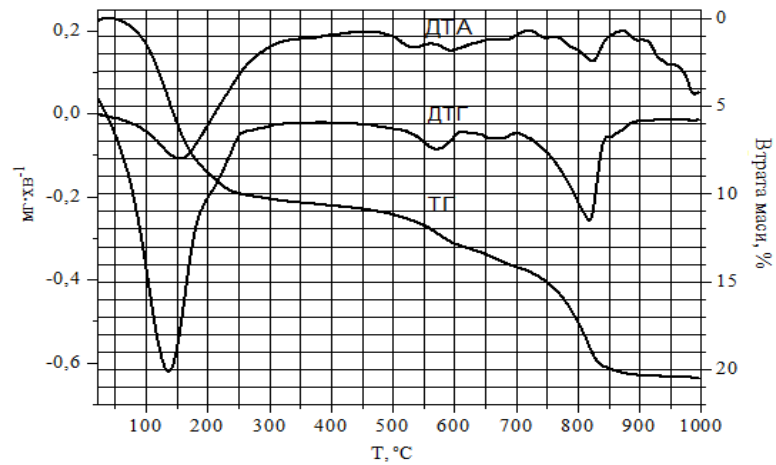
3.1.4 Термічний аналіз сорбентів

Комплексний термічний аналіз сапонітової глини, МС2 та МС3 проводили при швидкості нагріву 10 °С/хв. Наважки зразків в середньому складали 400 мг. На ДТА-кривих всіх зразків в температурному інтервалі 100-1000 °С присутні 4 ендоефекти (рисунок 3.5 а, б, в).

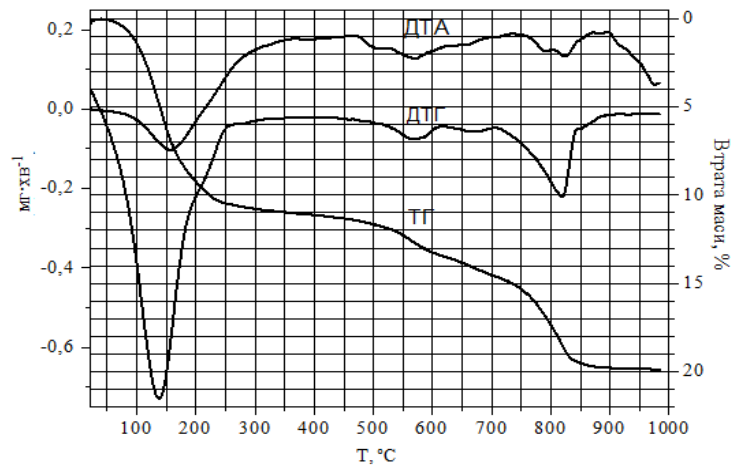
Перший ендоефект (100-150 °С) з максимумом 135 °С пов'язаний з вилученням вільної та міжшарової води, другий (ледве помітний) ендоефект за температур 200-250 °С належить видаленню поверхневих (так зване дегідроксилювання) ОН-груп. Наступний ендоефект за температур 500-600 °С обумовлений видаленням структурної (гідроксильної) води. Ендоефекти, що лежать в діапазоні температур 750-900 °С, відповідають розкладанню карбонатів та дегідроксилюванню смектитів.

3.1.5 Характеристика пористої структури сапоніту та композитів

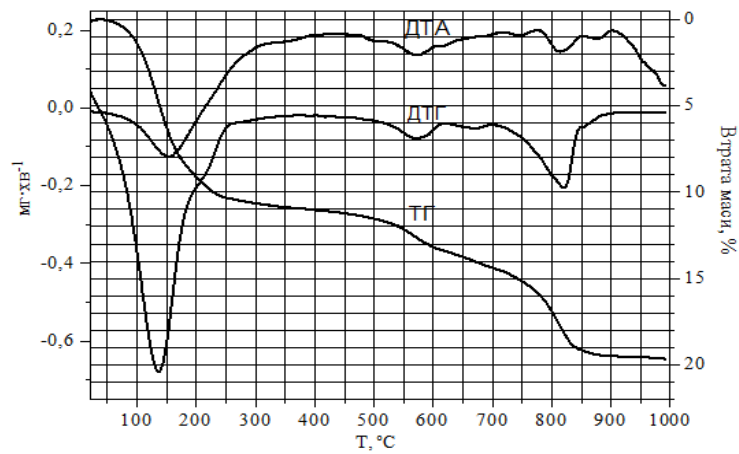
Важливими характеристиками сорбентів є питома площа поверхні, площа поверхні мікропор, загальний об'єм пор, об'єм мікропор, середній діаметр пор та розподіл пор за розмірами. В таблиці 3.4 наведено характеристики пористої структури нативної сапонітової глини, зразків магнітних сорбентів на її основі, отриманих методом співосадження (МС2) та просочення (МС3).



а



б



в

Рис. 3.5 Криві комплексного термічного аналізу сапоніту (а), MS2 (б) та MS3 (в)

Згідно результатів, що наведені в таблиці 3.4, композит, що отриманий за методом співосадження, характеризується незначно більшим об'ємом мікропор та меншим у порівнянні з нативним сапоніном об'ємом мезопор. При цьому

незначно зростає питома площа поверхні (з 35 до 41 м²/г), що обумовлено в нанокompозиті більшим вмістом мікропор.

В МС3, що отриманий методом просочення, спостерігається зменшення об'єму мікропор, але питома площа поверхні збільшується в 1,5 раза. Даний факт пов'язаний з більш інтенсивним розвитком мезопористої структури МС3 (об'єм мезопор зростає до 77 %), в якій превалюючий діаметр, порівняно з нативним сапонітом, характеризується бімодальним розподілом пор за розмірами, що вказує на формування вторинної мезопористої структури зразка отриманого методом просочення.

Відомо [65], що кислотна активація сприяє збільшенню питомо площі поверхні глинистих мінералів. Тому для визначення доцільності впровадження стадії процесу кислотної активації в технологічний процес синтезу МС додатково було досліджено й пористу структуру сорбенту МС3 на основі сапоніту, що був активований HCl згідно пункту 2.4.2.

Таблиця 3.4

Характеристика пористої структури МКС2, МКС3 та сапоніту

Характеристика	Сапоніт	МС2	МС3	Активований МС3
Питома поверхня S , м ² /г	34,6	40,7	53,0	128,7
Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г	9,6	17,2	17,4	95,2
Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г	25,1	23,5	35,6	33,5
Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г	0,13	0,13	0,14	0,15
Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г (%)	0,016 (12,9)	0,018 (13,5)	0,009 (6,2)	0,042 (28,78)
Об'єм мезопори V_{meso} , см ³ /г (%)	0,030 (24,7)	0,024 (17,6)	0,111 (77,0)	0,078 (53,4)
Середній діаметр пор d , нм	12,0	9,4	10,4	4,3
Превалюючий діаметр пор d , нм	4,3	4,3; 6,6	4,3; 12,2	4,3

Зразок композиту на основі кислотноактивованої сапонітової глини, отриманий методом просочення (Активований МС3), відрізняється розвиненою мікропористою структурою і, відповідно до цього, значною розвиненою питомою площею поверхні, яка збільшується до 4 разів. Кислотна активація, вочевидь, зумовлює розчинення вільних оксидів феруму, алюмінію, кальцію, магнію і лужноземельних металів та утворення додаткового простору для стабілізації Fe_3O_4 . Поряд з цим, активований МС3 володіє значно меншою мезопористістю, аніж МС3.

3.1.6 Адсорбційні властивості досліджуваних сорбентів

Порівняльний аналіз сорбційних властивостей МС1, МС2, МС3, нативної сапонітової глини та магнетиту (у формі магнітної рідини) здійснювали шляхом побудови ізотерм (рисунки 3.6 та 3.7) адсорбції барвників: Малахітового зеленого та Конго червоного з модельних розчинів води.

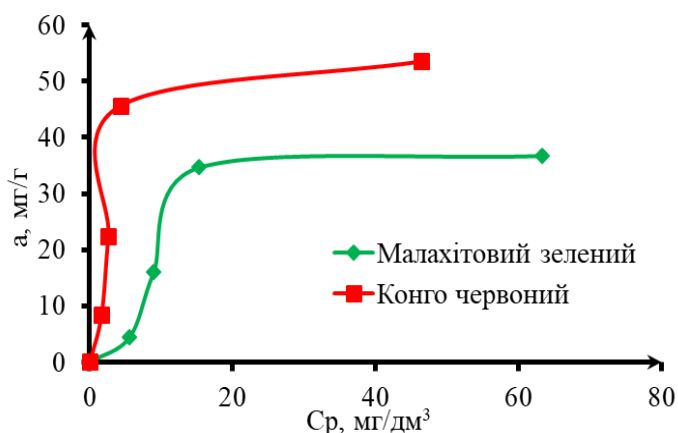


Рис. 3.6 Ізотерми адсорбції барвників: Малахітового зеленого та Конго червоного магнетитом

Як можна бачити з рисунків 3.6 та 3.7, вилучення органічних барвників з водних систем композитами здійснюється значно ефективніше порівняно з нативним сапонітом та магнітною рідиною. Наявний синергетичний ефект, на наш погляд, пов'язаний з наступними факторами: утворенням великої кількості

активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації магнетиту Fe_3O_4 на мінеральній матриці; розвитком мезопористої структури сорбенту з середнім діаметром мезопор ~ 4 нм, який є співмірним з розміром молекул органічних полютантів (таблиця 2.2), в результаті сорбції нанорозмірного магнетиту в макро- та мезопористій системі глинистого мінералу.

Згідно з одержаними ізотермами адсорбції різних за природою барвників (рисунок 3.7) найбільш ефективними сорбентами є МС2 та МС3. При цьому спостерігалась наступна тенденція: при адсорбції барвників з низькоконцентрованих розчинів (до 1 г/дм^3) найвищі ступені вилучення забруднювачів досягались на МС3 (для малахітового зеленого – 99,99 %, конго червоного – 96,68 %); при адсорбції у висококонцентрованих моделях водного середовища (від 1 до $2,5 \text{ г/дм}^3$) – найвищі ступені вилучення органічних полютантів досягались на МС2 (для малахітового зеленого – 97,44 %, конго червоного – 82,99 %).

Порівнюючи ступені вилучення полютантів з водних розчинів на досліджуваних сорбентах при робочих концентраціях барвників, а саме, 100 мг/дм^3 , можна побачити, що ступень вилучення становить:

- на природній сапонітовій глині: малахітовий зелений – 26,45 %, конго червоний – 10,28 %;
- на МС1: малахітовий зелений – 29,43%, конго червоний – 15,37 %;
- на МС2: для малахітовий зелений – 81,15 %, конго червоний – 59,02 %;
- на МС3: малахітовий зелений – 99,99 %, конго червоний – 96,68 %;
- на МС3+активація HCl : малахітовий зелений – 99,99 %, конго червоний – 95,33 %;
- на магнетиті: малахітовий зелений – 9,23 %, конго червоний – 19,93 %.

Виявлені закономірності адсорбції барвників на МС2 та МС3 пояснюється співмірністю розмірів мезопор МС3 (таблиця 3.4) з розміром

молекул полютантів при мономолекулярній адсорбції (таблиця 2.2) та більшим значенням середнього діаметру пор для зразка МС2 (таблиця 3.4).

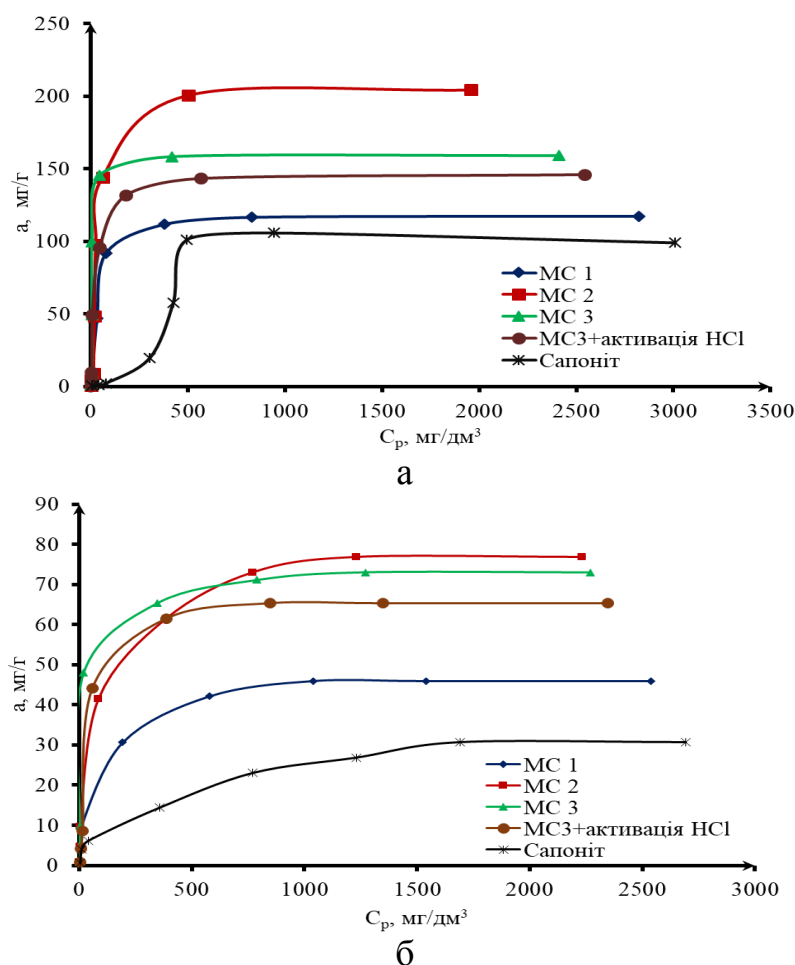


Рис. 3.7 – Ізотерми адсорбції барвників: Малахітового зеленого (а), Конго червоного (б)

Також, як можна бачити з рисунку 3.7, адсорбційна ємність активованого хлоридною кислотою МС3 та МС3, отриманого на основі нативної глинистої матриці, суттєво не відрізняються. Виявлений для даних зразків факт пояснюється рівністю середнього діаметру мезопор (таблиця 3.4) та його співвмірністю з характеристичними розмірами молекул барвників (таблиця 2.2), незважаючи на зростання площі питомої поверхні кистомодифікованого сорбенту в 2,5 рази за рахунок збільшення частки мікропор в 4,5 рази.

Низька сорбційна ємність магнетиту зумовлена тим, що він не володіє пористою структурою, отже адсорбція органічних полютантів відбувається лише на поверхні колоїдних частинок Fe_3O_4 .

3.1.7 Відділення відпрацьованих сорбентів в магнітних модулях

Магнітну сепарацію відпрацьованих зразків сорбентів магнітних композиційних сорбентів MC1, MC2, MC3 та нативної сапонітової глини досліджували згідно з методикою, що наведена в п. 2.9. Відповідно до отриманих результатів (таблиця 3.5), найбільшою магнітною сприйнятливістю володіє композит, отриманий методом просочення (MC3).

Залишкова концентрація завислих частинок відпрацьованого MC3 протягом 1 години магнітної сепарації виявилась в 3, 6 та 7 разів меншою порівняно з MC2, MC1 та сапонітом, відповідно. Дана тенденція спостерігалась і в магнітному полі з постійною напруженістю, і в модулі, магнітна напруженість в якому збільшувалась градієнтом.

Таблиця 3.5

Кінетика седиментації відпрацьованих сорбентів

τ, хв	Сапоніт	МС1	МС2	МС3	Сапоніт	МС1	МС2	МС3
	Дворядний модуль				Пірамідальний модуль			
	C, мг/дм ³							
0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0	2000,0
5	558,8	520,6	252,1	224,9	553,8	508,1	234,3	212,1
10	515,4	504,2	187,7	171,0	520,4	484,1	166,0	167,1
30	387,7	475,6	162,1	106,6	405,4	445,4	154,9	95,4
60	327,1	297,3	144,3	54,3	352,1	289,6	118,8	48,2
90	310,4	266,0	143,2	39,8	314,9	225,2	114,9	32,1
120	301,0	233,5	141,0	33,2	303,1	185,7	112,7	23,2
150	297,7	212,6	136,6	27,7	293,8	148,2	82,9	20,4
180	288,8	185,8	107,7	26,6	275,4	103,4	53,2	9,3

Так як MC3 було отримано методом просочення з використанням магнетиту чистої фази (що гарантує максимальну магнітну сприйнятливість

композиту), то найбільш доцільним буде синтезувати магнітні сорбенти саме таким способом.

3.2 Характеризація та властивості магнітних наноконпозиційних сорбентів на різних глинистих основах

Сорбційні властивості сорбентів визначаються особливостями пористої структури та морфологією і хімією їх поверхні, які безпосередньо залежать від способу синтезу, технологічних параметрів та якості та кількості вихідних реагентів. Тому в даному підрозділі приведена характеристика магнітокерованих наноконпозиційних сорбентів на різній мінеральній основі (сапоніту, палигорськиту та спонділової глини) та за різного вмісту магнітного модифікатора, що синтезовані методом просочення. Склад отриманих магнітних наноконпозиційних сорбентів на основі сапоніту (MCSp), палигорськиту (MCP) та спонділової глини (MCSd) з вмістом Fe_3O_4 2-10 % представлено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Склад МС на мінеральній основі (% мас.)

Сорбент	MCSp-2	MCSp-4	MCSp-7	MCSp-10
Сапоніт	98	96	93	90
Fe_3O_4	2	4	7	10
Сорбент	MCP-2	MCP-4	MCP-7	MCP-10
Палигорськіт	98	96	93	90
Fe_3O_4	2	4	7	10
Сорбент	MCSd-2	MCSd-4	MCSd-7	MCSd-10
Спонділова глина	98	96	93	90
Fe_3O_4	2	4	7	10

3.2.1 Елементний склад композиційних сорбентів

Хімічний (елементний) склад магнітних композиційних сорбентів на основі сапоніту (таблиця 3.7), палигорськиту (таблиця 3.8) та спонділової глини (таблиця 3.9) було проведено неруйнівним енергодисперсійним

рентгенофлюоресцентним аналізом. Згідно отриманих результатів, для всіх зразків сорбентів МС підтверджується прямо пропорційне зростання концентрації феруму при збільшенні вмісту магнетиту у складі композитів за постійного складу базових елементів кристалічної ґратки природних глинистих мінералів Mg, Al, Si та Ca.

Таблиця 3.7

Хімічний аналіз сорбентів MCSp та сапоніту

Хімічний елемент	Сапоніт	MCSp-2	MCSp-4	MCSp-7	MCSp-10
	Масова частка, %				
Mg	5,3-7,2	4,0-5,1	4,1-6,3	4,7-5,6	3,6-5,2
Al	4,9-5,8	4,0-4,8	3,8-5,0	1,2-2,2	1,6-2,3
Si	22,7-23,7	19,6-24,8	18,7-20,4	15,4-17,1	13,9-15,4
S	0,1-0,2	0,0-0,1	0,1-0,3	0,0-0,1	0,0-0,1
Ca	24,6-25,9	21,6-23,2	17,8-19,8	15,5-17,8	14,3-16,2
Ti	2,2-3,0	2,1-2,2	2,4-2,6	1,2-2,4	1,4-2,0
V	0,1-0,20	0,1-0,2	0,2-0,3	0,1-0,2	0,1-0,2
Cr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Mn	0,9-1,2	0,8-0,9	0,7-0,8	0,7-0,8	0,6-0,7
Fe	35,9-37,4	42,4-44,2	47,3-49,2	55,8-58,5	65,3-67,7
Ni	0,0-0,1	0,0-0,2	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Cu	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,0-0,1	0,0-0,1
Zn	0,1-0,2	0,1-0,2	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Sr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1

Таблиця 3.8

Хімічний аналіз сорбентів MCP та палигорськиту

Хімічний елемент	Палигорськіт	MCP-2	MCP-4	MCP-7	MCP-10
	Масова частка, %				
Al	4,5-5,8	5,4-5,9	5,4-6,7	4,6-6,0	4,7-6,2
Si	52,2-55,1	46,6-52,2	42,7-45,5	38,5-40,4	29,8-32,0
S	0,2-0,5	0,1-0,3	0,1-0,2	0,0-0,1	0,1-0,2
Cl	2,4-3,4	1,3-1,4	0,4-1,6	0,8-1,1	0,5-1,1
Ca	6,6-8,8	6,5-7,5	6,1-7,9	2,6-5,0	2,4-3,7
Ti	1,8-2,0	1,4-1,6	1,1-1,6	0,7-1,0	0,6-1,3
Mn	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3	0,1-0,2
Fe	27,1-28,9	33,2-35,4	38,6-40,7	47,2-50,8	56,5-60,0
Zn	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Sr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Zr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,10	0,0-0,1	0,0-0,1
Pb	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1

3.2.2 Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи

Дифрактограми зразків композитів МС та нативних глинистих мінералів представлені на рисунках 1 (сапоніт та MCSp), 2 (палигорськіт та MCP) та 3 (спонділова глина та MCSd), Додаток А.

Таблиця 3.9

Хімічний аналіз сорбентів MCSd та спонділової глини

Хімічний елемент	Спонділова глина	MCSd-2	MCSd-4	MCSd-7	MCSd-10
	Масова частка, %				
Si	19,3-23,1	22,2-24,0	21,4-24,4	20,3-22,5	18,4-20,9
S	1,1-1,5	0,6-0,9	0,7-0,9	0,5-0,7	0,6-1,0
Cl	1,2-1,4	0,4-0,6	0,3-0,5	0,4-0,5	0,8-1,1
Ca	56,5-59,4	49,6-53,1	44,5-49,8	36,7-41,3	30,2-33,1
K	3,6-3,7	3,3-3,4	3,2-4,0	2,8-2,9	2,5-2,6
Ti	2,0-2,2	1,7-1,9	1,6-1,8	1,4-1,5	1,1-1,3
Fe	11,1-13,3	16,9-20,8	22,9-25,0	32,6-35,1	41,2-44,7
Zn	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Sr	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2-0,3	0,2-0,3	0,1-0,2
Zr	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1
Pb	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1	0,0-0,1

На дифрактограмі нативної сапонітової глини (рисунок А.1, а) були знайдені піки, що відповідають сапоніту (картка № 00-013-0305), монтморилоніту (картка № 00-002-0014), кварцу (картка № 00-001-0649), кальциту (картка № 00-002-0623). Піки дифракційних спектрів зразків MCSp-2 (рисунок А.1, б), MCSp-4 (рисунок А.1, в), MCSp-7 (рисунок А.1, г) and MCSp-10 (рисунок А.1, д) підтвердили наявність усіх фаз, притаманних природньому сапоніту та ідентифікували наявність Fe₃O₄.

Дифрактограма природнього палигорськіту (рисунок А.2, а) складається з піків, що характерні для чистого палигорськіту (картка № 01-082-1872) та кварцу (картка № 00-001-0649). Дифрактограми на рисунках А.2, б, А.2, в, А.2, г та А.2, д демонструють наявність магнетиту в присутності фаз нативного мінералу у складі композиційних сорбентів MCP-2, MCP-4, MCP-7 та MCP-10, відповідно.

Відповідно до результатів рентгеннофазового аналізу зразку спонділової глини (рисунок А.3, а), було знайдено, що вона складається з двох мінералів: авгіт (card № 01-088-0831) та піожиніт (card № 01-087-0693). Фазовий склад зразків композитів MCSd-2 (рисунок А.3, б), MCSd-4 (рисунок А.3, в), MCSd-7 (рисунок А.3, г) та MCSd-10 (рисунок А.3, д) відрізняється від нативної сапонітової глини (рисунок 3, а) характерними піками, що відповідають магнетиту.

Таким чином, рентгенофазовий аналіз нативних глинистих мінералів, композитів на їх основі та магнетиту підтвердив стабільність мінеральної основи та магнітного модифікатору у складі отриманих композиційних сорбентів. Також, як слідує з рисунків 3.8, 3.9 та 3.10 зростання інтенсивності піків Fe_3O_4 узгоджується зі збільшенням вмісту магнітного модифікатору у складі магнітних композитів від 2 % до 10 %.

Отже, в результаті синтезу композитів МС методом просочування фазовий склад різних природних сорбційних матеріалів, таких як сапоніт, палигорськіт та спонділова глина, був збережений і доповнився магнітним модифікатором Fe_3O_4 .

Дифрактограми зразків МС та магнетиту були автоматично проаналізовані програмним забезпеченням PDXL з використанням міжнародних кристалографічних баз PDF-2 та COD. Розміри кристалів та параметри елементарної комірки магнетиту та магнетиту в складі композиційних сорбентів наведені в таблиці 3.10. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, розмір кристалітів наночастинок Fe_3O_4 у складі магнітних композитів перебуває у діапазоні 2-10 нм.

3.2.3 Дослідження поверхні сорбентів скануючою електронною мікроскопією

СЕМ-зображення сапоніту та композитів MCSp (рисунок 3.8), палигорськіту та сорбентів MCP (рисунок 3.9), спонділової глини та зразків MCSd (рисунок 3.10) були порівняні при збільшенні в 7850 разів. Отримані фотографії продемонстрували, що магнетит на поверхні частинок мінералів був

осаджений нерівномірно. Таблиця 3.11, таблиця 3.12 та таблиця 3.13 узагальнюють результати точкового хімічного аналізу глинистих мінералів та нанокompatитів на їх основі, відповідно до яких вміст Fe на поверхні мінеральної матриці зростає при збільшенні кількості магнетиту у складі МС.

Таблиця 3.10

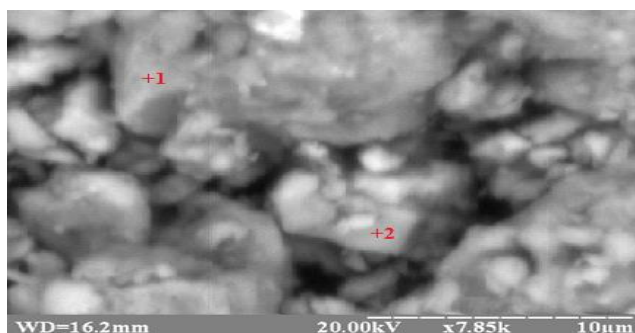
Рентгеноструктурний аналіз магнітних композитів на основі сапоніту, палигорськиту та спонділової глини

Зразок	Середній розмір кристалітів Fe_3O_4 , нм	Параметри елементарної комірки, нм		
		a	b	c
MCSp-2	2,2	0,847	0,847	0,847
MCSp-4	2,4	0,833	0,833	0,833
MCSp-7	7,4	0,833	0,833	0,833
MCSp-10	9,6	0,838	0,838	0,838
MCP-2	2,2	0,845	0,845	0,845
MCP-4	3,5	0,848	0,848	0,848
MCP-7	5,0	0,844	0,844	0,844
MCP-10	5,8	0,837	0,837	0,837
MCSd-2	2,7	0,848	0,848	0,848
MCSd-4	4,9	0,856	0,856	0,856
MCSd-7	9,2	0,831	0,831	0,831
MCSd-10	10,3	0,836	0,836	0,836
Fe_3O_4	17,9	0,835	0,835	0,835

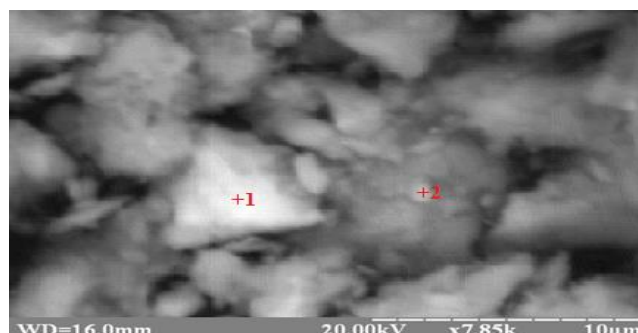
Таблиця 3.11

Точковий елементний аналіз сапоніту та MCSp

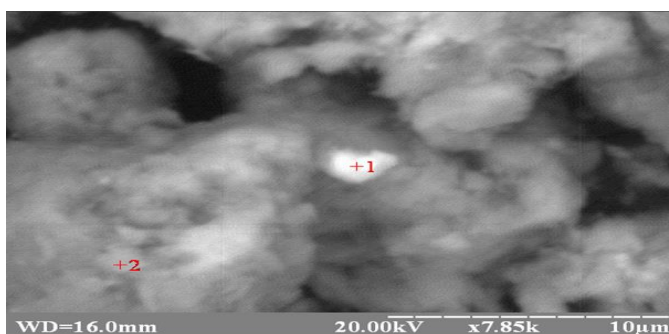
Хімічний елемент		Mg	Al	Si	Ca	Fe
Зразок	Точка					
Сапоніт	1	8,5	15,3	39,4	4,9	31,9
	2	6,3	13,4	40,4	5,6	34,3
MCSp-2	1	1,8	4,7	17,4	19,8	56,3
	2	5,7	4,0	26,1	17,6	46,6
MCSp-4	1	1,8	1,9	6,2	1,7	88,4
	2	5,7	12,8	36,8	3,4	41,3
MCSp-7	1	0,4	0,7	2,5	4,2	92,2
	2	2,7	3,0	9,8	7,6	76,9
MCSp-10	1	1,1	1,6	6,2	0,8	90,3
	2	0,4	0,7	2,2	0,3	96,4



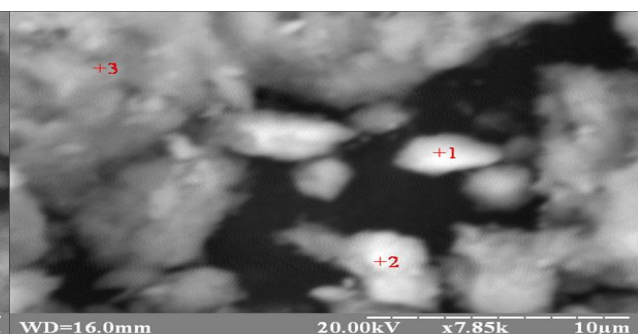
а



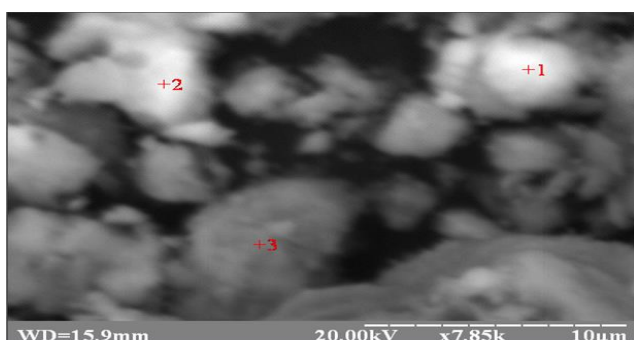
б



в



г



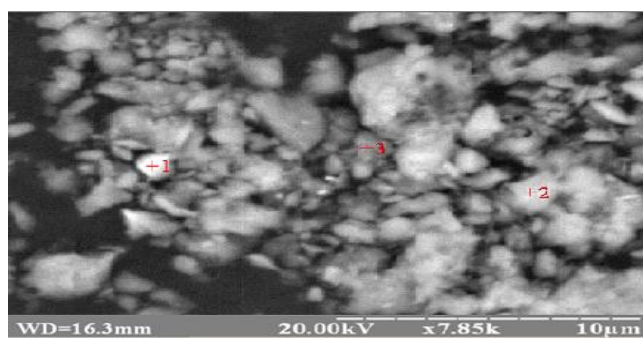
д

Рис. 3.8 СЕМ-зображення поверхні зразків сорбентів: сапоніт (а), MCSp-2 (б), MCSp-4 (в), MCSp-7 (г) та MCSp-10 (д)

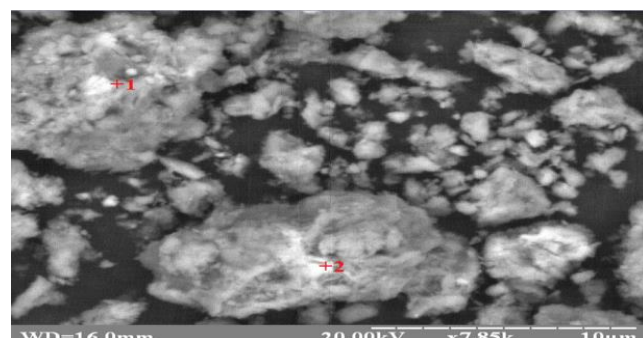
Таблиця 3.12

Точковий елементний аналіз палигорськіту та МСР

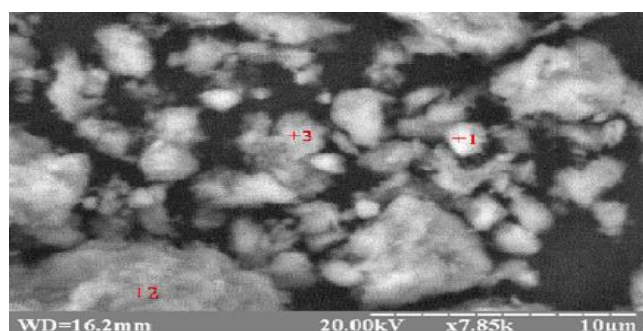
Хімічний елемент		Mg	Al	Si	Ca	Fe
Зразок	Точка					
Палигорськіт	1	1,0	11,9	69,3	2,4	15,4
	2	0,9	9,9	77,9	2,1	9,2
МСР-2	1	1,1	13,8	66,0	5,4	13,7
	2	0,8	15,3	51,3	6,2	26,4
МСР-4	1	1,0	8,8	50,7	1,4	38,1
	2	1,9	11,5	61,4	2,3	22,9
МСР-7	1	0,2	0,4	4,6	0,4	94,4
	2	1,7	13,0	57,8	3,3	24,2
МСР-10	1	0,7	6,6	44,4	2,2	46,1
	2	0,2	4,7	25,1	1,3	68,7



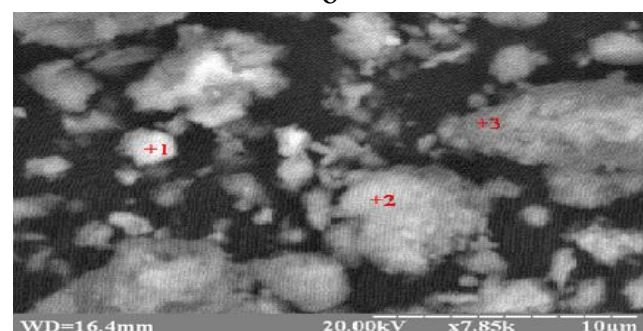
а



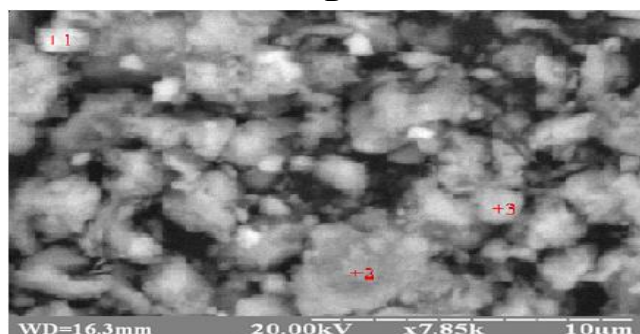
б



в



г



д

Рис. 3.9 СЕМ-зображення поверхні зразків сорбентів: палигорськіт (а), МСР-2 (б), МСР-4 (в), МСР-7 (г) та МСР-10 (д)

Таблиця 3.13

Точковий елементний аналіз спонділової глини та MCSd

Хімічний елемент		Mg	Al	Si	Ca	Fe
Зразок	Точка					
Спонділова глина	1	4,3	1,7	16,9	71,1	6,0
	2	5,7	3,9	15,5	69,0	5,9
MCSd-2	1	2,2	3,7	13,1	63,8	17,2
	2	2,8	2,0	11,2	60,1	23,9
MCSd-4	1	0,4	3,7	19,6	36,2	40,1
	2	0,4	4,9	17,5	49,0	28,2
MCSd-7	1	0,2	1,4	5,2	42,7	50,5
	2	0,5	2,4	9,8	12,4	74,9
MCSd-10	1	0,1	0,8	3,0	40,5	55,6
	2	0,2	1,4	4,9	5,3	88,2

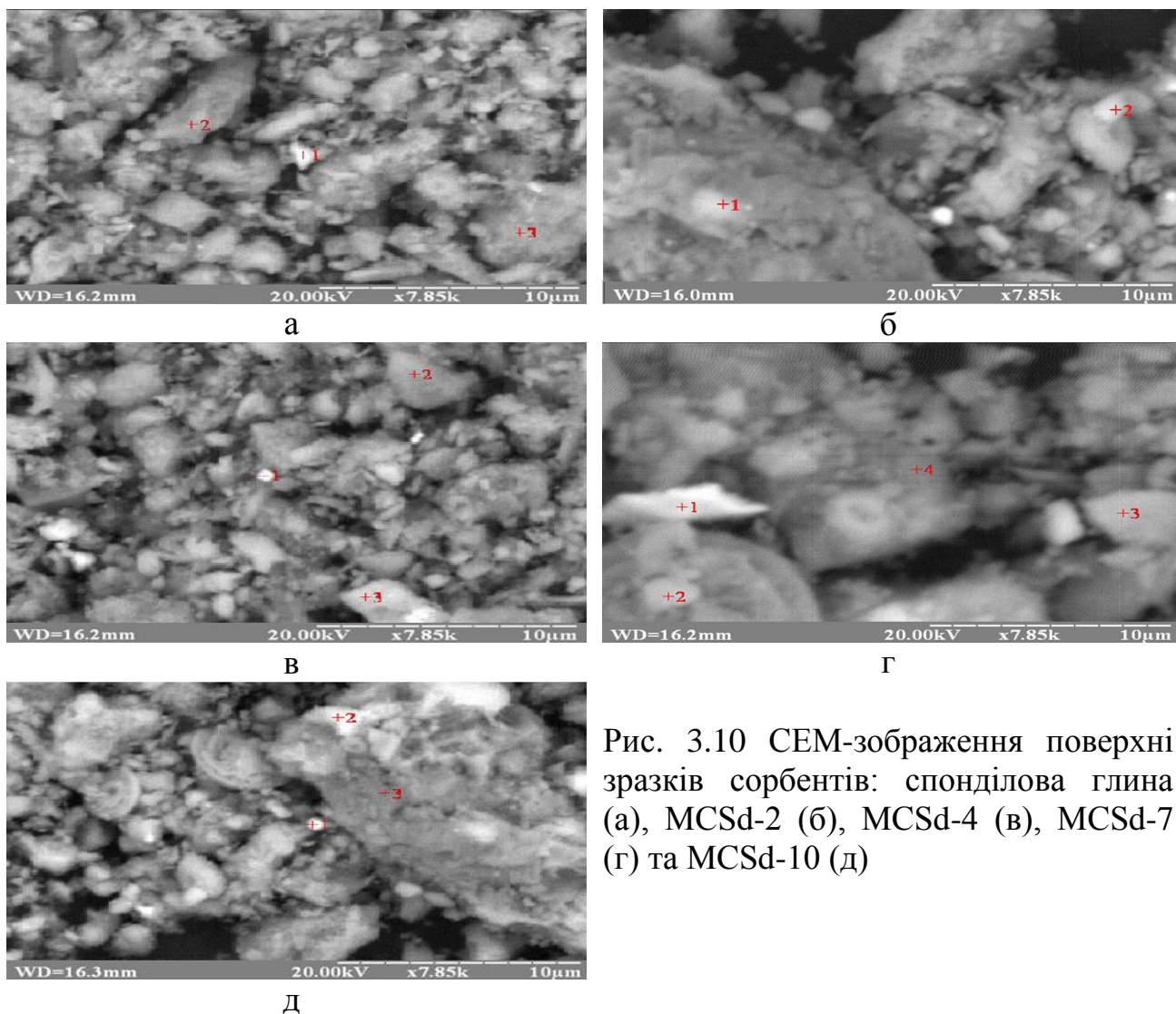


Рис. 3.10 СЕМ-зображення поверхні зразків сорбентів: спонділова глина (а), MCSd-2 (б), MCSd-4 (в), MCSd-7 (г) та MCSd-10 (д)

3.2.4 ІЧ-спектроскопія зразків сорбентів

На рисунку 3.11 представлено ІЧ-спектри глинистих мінералів сапоніту (рисунок 3.11, а), палигорськіту (рисунок 3.11, в) і спонділової глини (рисунок 3.11, д) та магнітних наноконпозиційних сорбентів на їх основі MCSp-7 (рисунок 3.11, б), MCP-7 (рисунок 3.11, г) і MCSd-4 (рисунок 3.11, е), відповідно.

На усіх спектрах, зображених на рисунку 3.14, присутні піки в діапазоні від 3890 cm^{-1} до 3620 cm^{-1} , притаманні вібраційним коливанням гідроксильних груп алюмосилікатних октаедрів глинистих мінералів. Масив піків від 3390 cm^{-1} до 3240 cm^{-1} демонструє наявність адсорбованої води у міжшаровому просторі

у всіх проаналізованих зразків сорбентів. Деформаційні коливання ОН-групи при 1640 см^{-1} наявні на усіх ІК-спектрах сорбентів.

На усіх спектрах сорбентів (рисунк 3.11) чітко зображені піки, характерні для глинистих мінералів, зокрема валентні та деформаційні коливання Si-O у групах Si-O-Si тетраедричного шару при 1110 см^{-1} , 1000 см^{-1} та 480 см^{-1} , відповідно. Наявний пік при 900 см^{-1} , що відповідає групі Si-O-Al₄, притаманний групі шаруватих алюмосилікатів. На основі представлених ІК-спектрів можна стверджувати про наявність карбонатів CO₃²⁻ у складі нативних глин та магнітних сорбентів на їх основі. Піки при 760 см^{-1} та 565 см^{-1} підтверджують шарувату алюмосилікатну природу основи досліджених сорбентів завдяки характерним валентним коливанням груп AlO₆ та FeO₆. На ІК-спектрах сорбентів на основі сапоніту присутній інтенсивний пік 647 см^{-1} , що відноситься до коливання зв'язку Mg-OH, притаманному магнієвому монтморилоніту.

На ІЧ-спектрах магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7 (рисунк 3.14, б), MCP-7 (рисунк 3.11, г) і MCSd-4 (рисунк 3.11, е), окрім представлених характерних для шаруватих алюмосилікатів піків, відмічені інтенсивні піки при 3380 см^{-1} , 1622 см^{-1} , 621 см^{-1} та 569 см^{-1} , які відповідають набору піків Fe₃O₄ (рисунк 3.12).

Отже, ІЧ-спектри магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі містять виключно піки, що відповідають вібраційним та деформаційним коливанням адсорбованої та структурної води, алюмосилікатних (Si-O-Si, Si-O-Al₄, AlO₆, FeO₆ та Mg-OH) та карбонатних груп. На спектрах MCSp-7, MCP-7 і MCSd-4 наявні також піки, притаманні магнетиту.

Таким чином, відсутність будь-яких піків на спектрах МС у порівнянні і спектрами нативних глинистих мінералів, відмінних від характеристичних піків Fe₃O₄, дозволяє стверджувати про відсутність будь-яких хімічних зв'язків між наночастинками магнетиту та мінеральною матрицею глин.

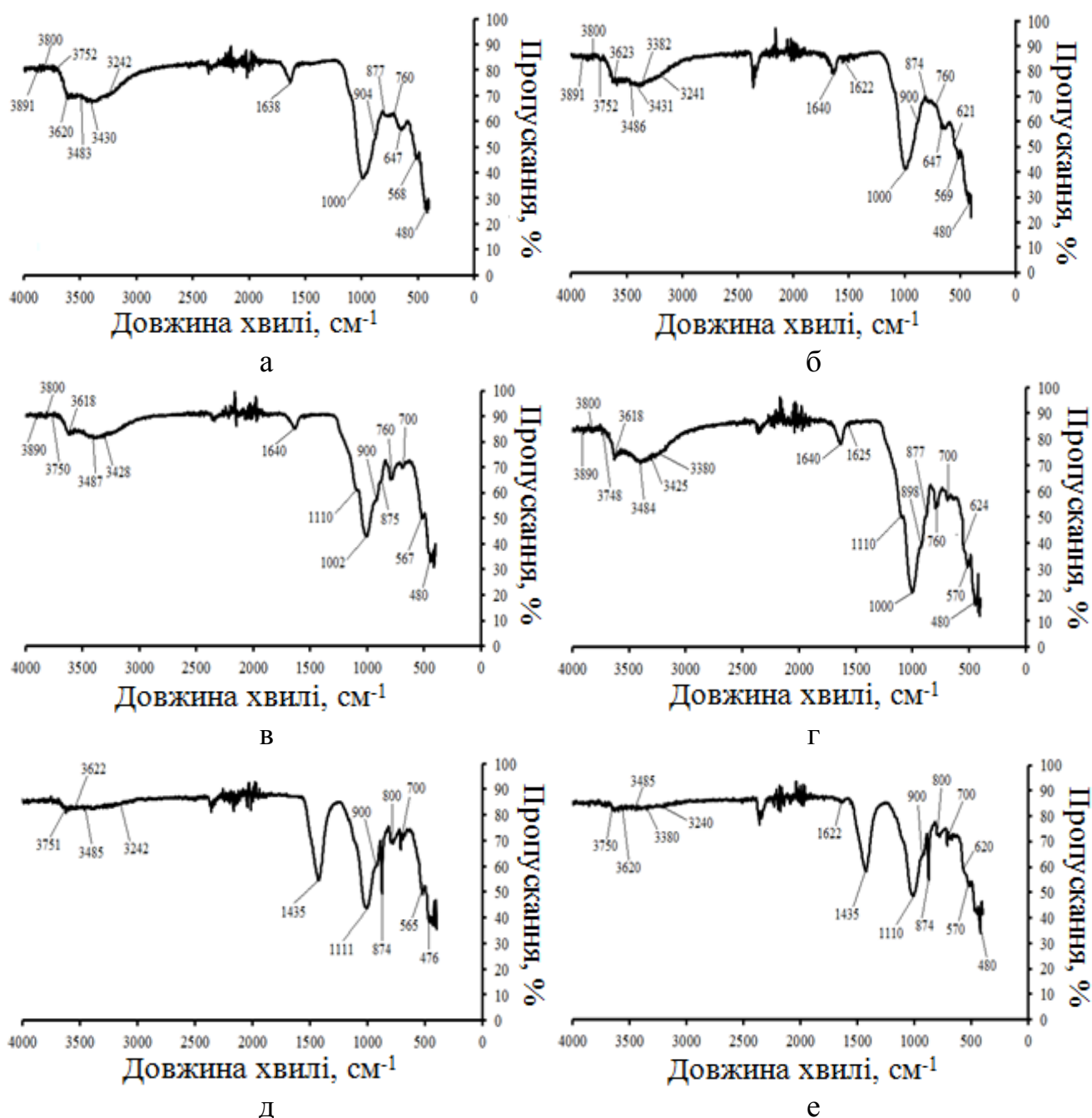


Рис. 3.11 ІЧ-спектри сапоніту (а), палигорськіту (в) і спонділової глини (д) та МС на їх основі MCSp-7 (б), MCP-7 (г) і MCSd-4 (е)

Отже, можна припустити, що адсорбція нанорозмірного магнетиту, і, власне, сам процес модифікування, мають фізичну природу та обумовлюються сорбцією нанорозмірного Fe_3O_4 у міжшаровому просторі глинистої матриці за рахунок високої спорідненості глин до атомів Fe і можливості їх фіксації на дефектних ділянках кристалічної решітки сапоніту, палигорськіту та спонділової глини.

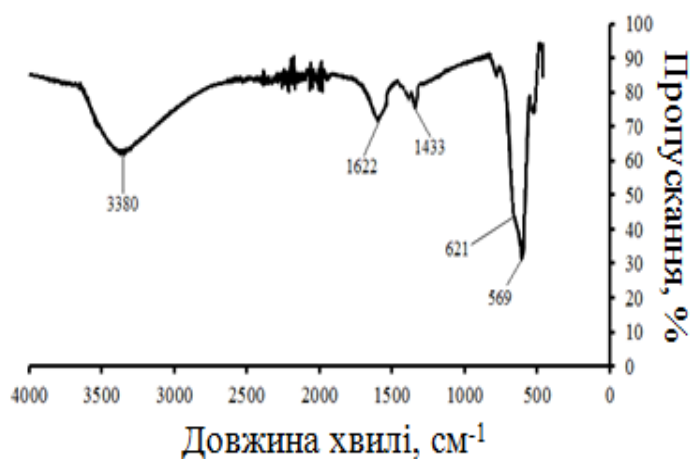


Рис. 3.12 ІЧ-спектр Fe_3O_4

3.2.5 Точка нульового заряду (ТНЗ)

В Додатку Б (рисунок Б.1) приведені криві потенціометричного титрування глинистих мінералів сапоніту, палигорськиту, спонділової глини та магнітних композиційних сорбентів на їх основі MCSp-7, MCP-7, MCSd-4, відповідно. За методикою, що наведена в пункті 2.7.6, визначено ТНЗ досліджуваних зразків (таблиця 3.14) і виявлено, що значення ТНЗ для нативних глинистих мінералів суттєво не відрізняються між собою та знаходиться біля рН 5. Введення до складу глинистої матриці Fe_3O_4 призводить до збільшення ТНЗ на 1-2 одиниці. Отже, магнітні композиційні сорбенти, порівняно з нативними глинами, володіють ширшим інтервалом рН, в якому поверхня матеріалу заряджена позитивно, що створює сприятливі умови для сорбції аніонних полютантів.

Таблиця 3.14

ТНЗ глинистих мінералів та зразків МС

Сорбент	рН ТНЗ
Сапоніт	5,44
MCSp-7	6,25
Палигорськіт	4,85
MCP-7	6,87
Спонділова глина	4,78
MCSd-4	6,02

В Додатку Б (рисунок Б.2) представлені криві розподілу густини заряду поверхні залежно від рН середовища для всіх досліджуваних зразків, що розраховано за формулою 2.28 (пункт 2.7.6). Приведені результати свідчать про інтенсивний приріст позитивного заряду на поверхні зразків МС у порівнянні з нативними глинами, що, вочевидь, зумовлено некомпенсованим зарядом катіонів феруму Fe^{2+} , Fe^{3+} нанорозмірного магнетиту.

3.2.6 Пориста структура композиційних сорбентів

Характеристика пористої структури сорбентів MCSp і сапоніту, MCP і палигорськіту та MCSd і спонділової глини за адсорбцією-десорбцією азоту представлено в таблицях 3.15, 3.16 і 3.17, відповідно. Усі без винятку зразки МС характеризуються більшими площами питомої поверхні у порівнянні з нативними глинистими мінералами.

Порівняльний аналіз зразків МС, що містять Fe_3O_4 в кількості 2-7 %, свідчить про збільшення питомої поверхні за рахунок розвитку мезопористої структури при формуванні шару модифікатора на поверхні пор глинистої матриці: для сапоніту мезопористість збільшується в 3,5 разів, для палигорськіту – на 30 %, у випадку спонділової глину – у 1,5 рази. Для зразків МС, що містять 10 % магнетиту, в усіх випадках спостерігається зменшення питомої площі поверхні у порівнянні з іншими композитами внаслідок блокування мікропористої і мезопористої структури мінералу.

Згідно міжнародної класифікації IUPAC, усі зразки МС відносяться до мезопористих сорбентів, так як на кривих адсорбції-десорбції наявна петля гістерезису (див. Додаток В, рисунок В.1-4). Наявність «сходинки» на кривій гістерезису свідчить про наявність незамкнених циліндричних мезопор, пор типу «пляшка» та щілиноподібних мезопор між паралельними пластинками з вузьким розподілом за розмірами. Усі досліджені зразки глини характеризуються діаметром пор близько 4 нм.

Таблиця 3.15

Характеристика пористої структури MCSp та сапоніту

Характеристика	Сапоніт	MCSp-2	MCSp-4	MCSp-7	MCSp-10
Питома поверхня S , м ² /г	34,6	53,0	55,8	53,8	69,1
Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г	9,6	17,4	18,1	12,2	–
Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г	25,1	35,6	37,7	41,7	69,1
Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г	0,125	0,144	0,146	0,146	0,306
Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г (%)	0,016 (12,9)	0,009 (6,2)	0,009 (6,3)	0,006 (4,4)	–
Об'єм мезопори V_{meso} , см ³ /г (%)	0,031 (24,7)	0,111 (77,0)	0,114 (78,2)	0,121 (82,7)	0,288 (94,1)
Середній діаметр пор d , нм	12,0	10,4	10,0	10,6	17,7
Превалюючий діаметр пор d , нм	4,3	4,3; 12,5	4,3; 12,5	4,3; 12,5	17,9

Таблиця 3.16

Характеристика пористої структури MCP та палигорськіту

Характеристика	Палигорськіт	MCP-2	MCP-4	MCP-7	MCP-10
Питома поверхня S , м ² /г	73,1	86,2	81,1	81,8	84,3
Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г	24,1	28,3	25,4	22,6	23,5
Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г	48,9	57,9	55,8	59,2	60,8
Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г	0,146	0,166	0,179	0,193	0,208
Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г (%)	0,012 (8,2)	0,014 (8,5)	0,013 (7,3)	0,011 (5,7)	0,012 (5,8)
Об'єм мезопори V_{meso} , см ³ /г (%)	0,108 (73,8)	0,124 (74,6)	0,137 (76,7)	0,155 (80,1)	0,136 (65,1)
Середній діаметр пор d , нм	14,6	7,4	8,4	9,0	19,2
Превалюючий діаметр пор d , нм	7,7	4,3; 12,5	4,3; 12,5	4,3; 12,5	17,7

Характеристика пористої структури MCSd та спонділової глини

Характеристика	Спонділова глина	MCSd-2	MCSd-4	MCSd-7	MCSd-10
Питома поверхня $S, \text{ м}^2/\text{г}$	23,7	29,0	33,6	30,8	37,4
Поверхня мікропор $S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	5,9	8,2	7,3	7,9	5,2
Зовнішня поверхня пор $S_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	17,5	20,8	23,5	25,7	32,2
Загальний об'єм пор $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,088	0,084	0,084	0,097	0,119
Об'єм мікропор $V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г} (\%)$	0,003 (3,4)	0,004 (4,8)	0,004 (4,8)	0,004 (4,1)	0,003 (2,5)
Об'єм мезопори $V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г} (\%)$	0,044 (50,0)	0,052 (61,9)	0,068 (70,4)	0,056 (67,0)	0,067 (56,6)
Середній діаметр пор $d, \text{ нм}$	15,7	12,0	11,4	11,8	13,1
Превалюючий діаметр пор $d, \text{ нм}$	3,8	3,8; 29,9	3,8; 29,1	3,8; 23,9	7,6; 12,2

З ізотерм, представлених на рисунках В.1-2, Додаток В, видно, що модифікування сапоніту нанорозмірним магнетитом здійснює вагомий вплив на адсорбційні та структурні характеристики композитів. Так, при переході від вихідного зразка сапоніту до композитів з вмістом 7 % і 10 % магнетиту спостерігається зміна петлі капілярно-конденсаційного гістерезису від НЗ через гібридний тип Н1+НЗ до Н1. Ця свідчить про наявність в нативній сапонітовій глині переважаючої кількості циліндричних пор, відкритих з обох сторін, які характерні для матеріалів з шаруватою структурою, сформованою паралельно укладеними частками пластинчастої форми. Перехід до гібридного типу петлі гістерезису для композиту MCSp-7, вірогідно, обумовлений осадженням та частковим блокуванням циліндричних пор наночастинками магнетиту (рисунок В.1, 2, 5, Додаток В). Це підтверджується виглядом ізотерми адсорбції-десорбції зразка MCSp-10, для якого притаманне спонтанне заповнення пор в області високих відносних тисків p/p_0 0.9-1.0, що характерно для закритих циліндричних пор. Збільшення питомої поверхні по ВЕТ від 35 $\text{м}^2/\text{г}$ до 69 $\text{м}^2/\text{г}$

при переході від вихідного сапоніту до його композитів MCSp-7 і MCSp-10 обумовлено наявністю в їх структурі наночасток магнетиту з розвиненою питомою поверхнею, що підтверджується переходом моно модального розподілу пор за розмірами з максимумом 4 нм для нативного сапоніту до бімодального для композитів з другим максимумом з розміром пор близько 13-18 нм (рисунок В.1, 5, Додаток В).. При цьому для зразка з максимальним вмістом магнетиту максимум при 18 нм стає домінуючим. Разом зі зростанням питомої поверхні модифікування сапоніту наночастинками магнетиту супроводжується збільшенням об'єму пор від 0,11 см³/г до 0,31 см³/г, що також обумовлено осадженням магнетиту з розвиненою пористою структурою. Таким чином, модифікування сапонітової глини наномагнетитом призводить до збільшення питомої поверхні та об'єму пор, а також до бімодального розподілу пор за розмірами за рахунок формування вторинної пористої структури на поверхні нативної глини.

Характеристики пористої структури палигорськіту після модифікування нанорозмірним магнетитом змінюються менш суттєво, для всіх зразків притаманний НЗ тип капілярно-кондесанційного гістерезису, характерний для сорбентів з шаруватою структурою і відкритими порами циліндричної форми (рисунок В.1, 3, 6, Додаток В). При цьому адсорбційні властивості (питома поверхня та об'єм пор) змінюються аналогічно зразкам на основі сапонітової глини: введення магнетиту до глинистої матриці також приводить до збільшення питомої поверхні з 73 м²/г для палигорськіту до 82 м²/г та 84 м²/г і об'єму пор з 0,15 см³/г до 0,20 см³/г і 0,21 см³/г для МСР7 та МСР10, відповідно. На кривих розподілу пор за розмірами наряду з максимумом при 4 нм з'являється незначний другий пік з максимумом близько 18 нм. Очевидно, що зміна адсорбційних характеристик пов'язана з формуванням вторинної пористої структури магнетиту, а збереження структурних характеристик обумовлено відсутністю блокування пор вихідного палигорськіту при осадженні магнетиту для зразків МСР7 та МСР10.

Зразки сорбентів на основі спонділової глини характеризуються видом петді гістерезису типу H2, що притаманний для щілиноподібних пор, не залежно від вмісту в них магнетиту. Хоча нативна спонділова глина володіє превлюючим діаметром пор приблизно 4 нм, в її структурі в значній кількості присутні і макропори (рисунок В.1, 4, 7, Додаток В). Зі збільшенням вмісту магнетиту спостерігається незначне зростання адсорбційних характеристик, а саме: питомої поверхні від 21 м²/г до 31 м²/г і 37 м²/г та об'єму пор від 0,09 см³/г до 0,1 см³/г і 0,12 см³/г для вихідної спонділової глини і композитів MCSd7 та MCSd10, відповідно. Аналогічно до вище розглянутих випадків модифікування магнетитом також приводить до формування вторинної пористої структури на поверхні макропор спонділової глини з переважним діаметром пор в області 20 нм, кількість яких зі збільшенням кількості модифікатору Fe₃O₄ зростає.

Таким чином, залежно від типу та пористої структури вихідної глини спостерігаються різні закономірності зміни адсорбційних та структурних характеристик композитів на їх основі. При цьому у всіх випадках введення нанорозмірного магнетиту до матриці глинистих мінералів призводить до формування вторинної пористої структури і супроводжується збільшенням питомої поверхні та об'єму пор наноконпозиційних сорбентів.

3.2.7 Магнітні властивості композитів та окремих їх фаз

Магнітні характеристики. Для синтезованих зразків наноконполитів МС та глинистих мінералів було визначено наступні магнітні характеристики: σ_s – *питому намагніченість насичення*, яка показує магнітну силу матеріалу; H_c – *коерцитивну силу*, що характеризує магнітну жорсткість матеріалу і дорівнює напруженості магнітного поля, яку треба прикласти до матеріалу, щоб повністю розмагнітити його (якщо $H_c < 800$ А/м, то матеріал магнітом'який (магнітні плівки), 800 А/м $< H_c < 4000$ А/м – середньої твердості, $H_c > 4000$ А/м – магнітнотвердий матеріал (постійні магніти)); B_r – залишкова індукція, яка

характеризує ступінь намагніченості, що залишається в магнітному матеріалі, коли зовнішнє магнітне поле зникає.

Значення питомої намагніченості насичення, коерцитивної сили та індукції для магнетиту, нативних глин (сапоніт, палигорськіт, спонділова глина) та для зразків нанокомпозитів на їх основі узагальнені в таблиці 3.18. Серед досліджуваних зразків сорбентів саме природні глини відрізнялися нульовим значенням питомої намагніченості насичення, так як є парамагнітними матеріалами. Отже, керованість магнітної сепарації сорбентів МС буде визначатись виключно властивостями феромагнітного модифікатору.

Таблиця 3.18

Основні магнітні характеристики зразків МС, нативних глин та магнетиту

Зразок	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{A}/\text{м}$	$B_r, \text{мТл}$
Сапоніт	0	0	0
MCSp-2	2,2	0	0
MCSp-4	3,0	0	0
MCSp-7	4,5	954,9	1,20
MCSp-10	6,5	954,9	1,10
Палигорськіт	0	0	0
MCP-2	2,3	0	0
MCP-4	3,0	636,6	0,16
MCP-7	3,9	954,9	0,10
MCP-10	7,3	3819,7	0,57
Спонділова глина	0	0	0
MCSd-2	1,5	0	0
MCSd-4	2,0	795,8	0,09
MCSd-7	6,3	1909,9	0,20
MCSd-10	8,3	2864,8	0,57
Fe_3O_4	90,0	501,3	3,50

Згідно отриманих магнітних характеристик, магнітні нанокомпозити, що містять Fe_3O_4 в кількості до 4 %, відносяться до м'яких магнітних матеріалів, а від 4 % до 10 % – класифікуються як магнітні матеріали середньої твердості.

Результати рентгеноструктурного аналізу (таблиця 3.9) свідчать, що в процесі синтезу магнітних композитів МС в матриці глинистих мінералів формуються кристаліти Fe_3O_4 приблизно однакового розміру (2-10 нм). Як наслідок, магнітні нанокомпозити з однаковим вмістом магнітного

модифікатору володіють приблизно однаковою питомою намагніченістю насичення, що зростає пропорційно збільшенню вмісту Fe_3O_4 у складі МС. Нанорозмірний магнетит з середнім розміром кристалітів близько 17-18 нм характеризуються питомою намагніченістю насичення близько $90 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, що відповідає теоретичним даним [148].

Співставивши розміри кристалітів магнетиту та значення коерцитивної сили і питомої намагніченості насичення, були відмічено наступні закономірності. По-перше, нанорозмірний магнетит, з розміром кристалітів не більше 3 нм володіє нульовим значенням коерцитивної сили. По-друге, для нанорозмірного Fe_3O_4 при розмірі кристалітів не більше 10 нм характерне пропорційне зростання питомої намагніченості насичення і коерцитивної сили залежно від розміру кристалітів. По-третє, при розмірі кристалітів 17-18 нм нанорозмірний магнетит володіє високим значенням показника питомої намагніченості при занадто низькій коерцитивній силі та магнітній індукції.

Встановлені закономірності пояснюються зміною механізму перемагнічування від переорієнтації магнітних моментів (однодоменний стан) до зміщення доменних стінок (полідоменний стан), що відбувається приблизно при розмірі кристалітів близько 10 нм. Однодоменні частинки приблизно однакового розміру мають однакову намагніченість внаслідок розміщенням усіх спінів в одному напрямку. Для нанорозмірного магнітного модифікатору з розміром кристалітів більшим за 10 нм притаманним є механізм перемагнічування за зміщення доменних стінок (полідоменний стан). Після переходу магнітних наночастинок до однодоменного стану існує деяке критичне значення розміру його кристалітів, при якому зникає коерцитивна сила (суперпарамагнітний стан). У випадку Fe_3O_4 критичний діаметр становить 3 нм. Таким чином, при синтезі нанорозмірного магнетиту за способом Елмора з наступною стабілізацією на мінеральній матриці отримуються нанорозмірні однодоменні частинки магнітного матеріалу.

На рисунку 3.13 приведені криві намагнічення магнітних наноконпозиційних сорбентів серій MCSp (а), MCP (б), MCSd (в) та Fe_3O_4 (г).

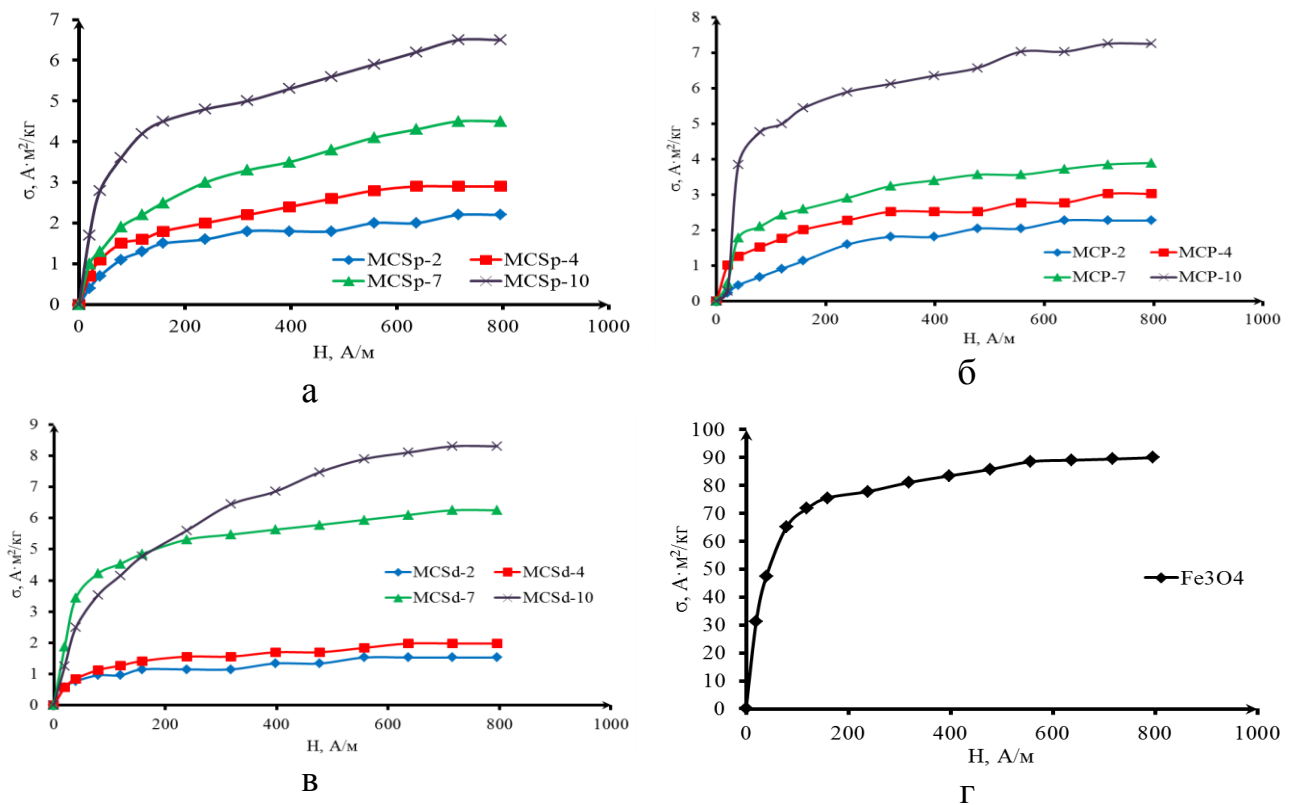


Рис. 3.13 Залежності питомої намагніченості нанокompозитів MCSp (а), MCP (б), MCSd (в) та Fe₃O₄ (г) від напруженості магнітного поля, $\sigma_s=f(H)$

Криві намагнічування зразків MC з більшим вмістом магнетиту в малих полях (напруженістю до 50 А/м) мають більш стрімких хід, тобто магнітна сприйнятливості зростає в ряду MCSp-2 < MCSp-4 < MCSp-7 < MCSp-10, MCP-2 < MCP-4 < MCP-7 < MCP-10 та MCSd-2 < MCSd-4 < MCSd-7 < MCSd-10. Константа магнітної анізотропії та коерцитивна сила, як величини обернено пропорційні до магнітної сприйнятливості, зменшується у вказаному порядку.

При порівнянні магнітних (рисунок 3.13) та рентгеноструктурних (таблиця 3.9) характеристик виявлено закономірність, що більші за розміром частинки володіють вищою магнітною сприйнятливості та меншим значення константи магнітної анізотропії. Аналогічні залежності ходу кривих намагнічування виявленні і у великих полях намагнічування (напруженістю більше 50 А/м). Чим нижче і з меншим кутом нахилу відносно осі абсцис розташована крива намагнічування зразка MC, тим менші розміри частинок наноманетиту, стабілізовані матрицею глинистих мінералів. Менші за

розміром наночастинки Fe_3O_4 у великих полях намагнічування також характеризуються меншою магнітною сприйнятливістю.

Інтенсивне намагнічування зразків з вмістом магнетиту 2-7 %, очевидно, забезпечується високою вірогідністю орієнтації вектору спонтанного намагнічування зовнішнього магнітного поля у напрямку одного із трьох можливих векторів легкого намагнічування за рахунок співмірності розміру кристалітів монокристалу Fe_3O_4 з розмірами магнітних доменів. Для магнетиту осі легкого намагнічування співпадають з ребрами куба.

Отже, магнітна природа нанокомпозитів МС визначається структурно-сорбційними характеристиками мінеральної матриці, які стабілізують магнетит певного розміру, та відповідним концентраційним режимом модифікування.

Мессбаурівська спектроскопія сорбентів. Методом Мессбаурівської спектроскопії досліджували тільки ті зразки сорбентів, які мали більші значення питомої площі поверхні, більш розвинену мікро- та мезопористу структуру (таблиця 3.15, 3.16 та 3.17), що сформували під час синтезу, а саме: MCSp-7 (рисунок 3.14, б), MCP-7 (рисунок 3.14, г), MCSd-7 (рисунок 3.14, е), MCSd-4 (рисунок 3.15, а) та нативні мінерали: сапоніт (рисунок 3.14, а), палигорськіт (рисунок 3.14, в) і спонділова глина (рисунок 3.14, д); композит MCSp-10 (рисунок 3.15, б), збільшення площі питомої поверхні якого відбулось за рахунок утворення розвиненої мезопористої вторинної структури нанорозмірним Fe_3O_4 на поверхні сапонітової матриці.

Представлений мессбаурівський спектр (рисунок 3.14, а) нативного сапоніту являє собою дублет відносною інтенсивністю 78,34 %, що відповідає йону Fe^{3+} парамагнітних оксидів феруму $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при наявності уширеного секстету значно меншої інтенсивності 21,66 %, що генерується магнітним оксидом феруму $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Мессбаурівський спектр магнітного композиту MCSp-7, порівняно з нативним сапонітом, окрім дублету парамагнітних оксидів тривалентного феруму (13,43 %), містить інтенсивний секстет (42,04 %) та два дублети з відносною інтенсивністю 7,89 % та 36,64 %, що відповідають магнетиту.

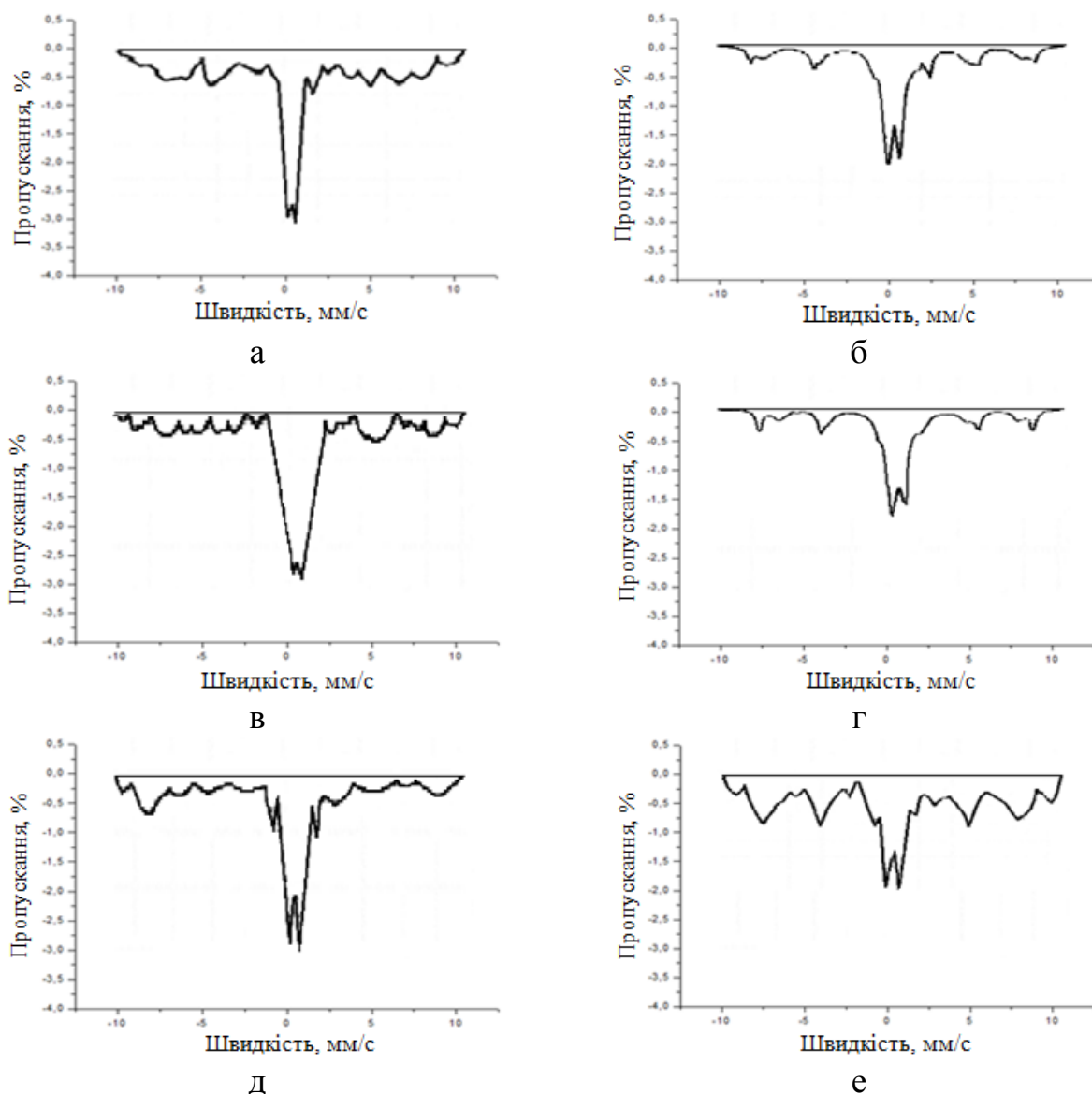


Рис. 3.14 Мессбаурівські спектри сапоніту (а), палигорськіту (в), спонділової глини (д) та магнітних композитів на їх основі MCSp-7 (б), MCP-7 (г), MCSd-7 (е)

На рисунку 3.14, г наведено мессбаурівський спектр MCP-7, на якому спостерігається суперпозиція двох компонент: слабо інтенсивного уширеного секстету (40,54 %) та двох дублетів інтенсивністю 39,21 % і 8,44 %, що відповідають частинкам Fe_3O_4 . Наявний також дублет, що відноситься до йонів тривалентного феруму немагнітних оксидів інтенсивністю 11,81 %. Параметри даного дублету співпадають з дублетом для йонів феруму Fe^{3+} нативного палигорськіту (рисунок 3.14, в).

Для нативної спонділової глини (рисунок 3.14, д) характерна наявність двох дублетів: слабоінтенсивного дублету з параметрами, що відповідає оксиду двовалентного феруму та дублету з вищою інтенсивністю для Fe^{3+} немагнітних оксидів. Зображений на рисунку мессбаурівський спектр композиту MCSd-7 ускладнюється наявністю інтенсивного секстету (40,68 %) та двох дублетів інтенсивністю 37,15 % та 7,30 %, що зумовлені наявністю частинок Fe_3O_4 . Параметри дублетів йонів феруму Fe^{3+} (10,28 %) та Fe^{2+} (4,59 %) узгоджуються зі спектром нативної спонділової глини (рисунок 3.14, д).

Присутні на мессбаурівських спектрах інтенсивні розширені секстети характерні для нанорозмірного магнетиту з розміром часток не більше 10 нм. Однак представлені спектри магнітних композитів MCSp-7 (рисунок 3.14, б), MCP-7 (рисунок 3.14, г), MCSd-7 (рисунок 3.14, е) мають дублети, притаманні частинкам магнетиту у суперпарамагнітному стані, здатним до флуктуації в часі. Тобто, деяка частка частинок нанорозмірного магнетиту, спіни яких однонаправлені і паралельні, внаслідок теплового руху атомів змінюють напрямок магнітного моменту. Такі частинки є намагніченими до насичення, однак їх усереднений магнітний момент рівний нулю.

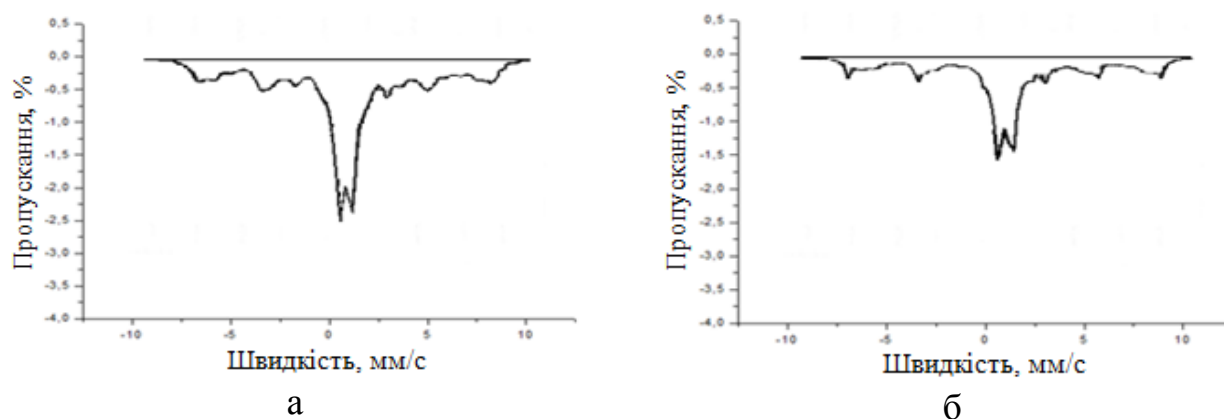


Рис. 3.15 Мессбаурівські спектри магнітних композитів MCSd-4 (а) та MCSp-10 (б)

На рисунку 3.15, а зображено мессбаурівський спектр 4 %-го магнітного композиту на основі спонділової глини, який відрізняється від решти наявністю трьох секстетів магнетиту відносно невеликої інтенсивності 21,23 %, 7,19 % та

7,15 %. Однак на спектрі MCSd-4, окрім суперпозиції дублетів атому Fe^{3+} немагнітних оксидів інтенсивністю 11,43 % та 5,02 %, параметри яких співпадають з нативною спонділовою глиною, наявні два дублети інтенсивністю 40,21 % та 7,77 %, що відносяться до нанорозмірних суперпарамагнітних частинок Fe_3O_4 . Інтенсивність дублетів магнетиту у складі MCSd-4 виявилась вищою порівняно з MCSd-7. При порівнянні мессбаурівських спектрів магнітних композитів на основі сапоніту MCSp-7 (рисунок 3.14, б) та MCSp-10 (рисунок 3.15, б) було виявлено аналогічну тенденцію. На спектрі MCSp-10 відмічено наявність трьох секстетів інтенсивністю 21,40 %, 9,97 % та 19,61 %. Параметри дублету тривалентного феруму інтенсивністю 12,88 % узгоджуються зі спектром нативного сапоніту (рисунок 3.14, а). Суперпозиція двох дублетів Fe_3O_4 для зразка MCSp-10 відрізняється нижчою інтенсивністю (6,67 % і 29,47 %) порівняно з MCSp-7.

Присутність декількох секстетів на мессбаурівських спектрах MCSd-4 та MCSp-10 обумовлена наявністю трьох варіантів положення атому феруму в кристалічній ґратці Fe_3O_4 . Порівнюючи інтенсивності секстетів та дублетів магнетиту MCSd-4 з MCSd-7 та MCSp-7 з MCSp-10, було виявлено збільшення інтенсивності секстетів та зменшення інтенсивності дублетів при збільшенні розміру частинок та кристалітів магнетиту. Так як дослідження методом мессбаурівської спектроскопії проводилось за нормальних умов, а саме, за температури 293 К, то перехід дублетів в секстети обумовлений виключно збільшенням розмірів або частинок, або кристалітів. Згідно з результатами мессбаурівської спектроскопії, секстети на спектрах магнітних композитів з вмістом магнетиту 2-7 % характерні для частинок розміром 5-10 нм [158].

Отже, магнітний модифікатор на основі магнетиту стабілізується як у вигляді однодомених частинок (розміром 5-10 нм), так й частинок з суперпарамагнітними властивостями, внесок яких зменшується при збільшенні їх розміру.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

На основі проведених досліджень щодо синтезу та фізико-хімічних, адсорбційних та магнітних властивостей отриманих композиційних сорбентів на різній глиністій основі можна зробити наступні висновки:

- синтезовані різними методами (механо-хімічний синтез, спосіб співосадження, метод просочення) магнітні сорбенти на основі сапоніту володіють більшою сорбційною властивістю по відношенню до барвників у порівнянні із окремими фазами наноккомпозитів, а відділення відпрацьованих магнітних наноккомпозиційних сорбентів магнітною сепарацією відбувається із значно вищою ефективністю (мінімум втричі), ніж глинистого сорбенту, який після 3 годин осадження все ще залишається в очищеній воді в кількості близько 300 мг/дм³;
- методом просочування отримуються мезопористі магнітні наноккомпозиційні сорбенти; вони є більш перспективним для вилучення барвників різної природи за робочих концентрацій поллютантів у розчинах, ніж композити, отримані механічним способом та методом співосадження, так як характеризуються найвищою адсорбційною ємністю до поллютантів, що зумовлено превалюючим діаметром пор 4-5 нм та найнижчою залишковою концентрацією завислих часток після відділення від очищеної води методом магнітної сепарації;
- показано, що введення стадії кислотної активації глинистого мінералу в процесі синтезу магнітокерованого сорбенту є недоцільним, так як не призводить до суттєвого підвищення сорбційної ємності останнього по відношенню до барвників;
- отримані фізико-хімічні властивості наноккомпозитів на основі всіх досліджуваних нативних глин (сапоніту, палигорськіту та спонділової глини) і магнетиту вказують на перспективність створення магнітних наноккомпозиційних сорбційних матеріалів на мінеральній основі, адже значно покращуються структурно-сорбційні характеристики композитів у

порівнянні з окремими його фазами, а саме: збільшується питома площа поверхні сорбенту за рахунок розвитку вторинної мезопористої структури;

- встановлено, що при синтезі МС на різних глинистих основах методом просочення стабілізація нанорозмірного магнітного модифікатору відбувається у вигляді як у вигляді однодомених частинок (розміром 5-10 нм), так й частинок з суперпарамагнітними властивостями (розміром до 3 нм).
- отримані зразки магнітних композиційних сорбентів з вмістом магнетиту 2-4 % відносяться до магнітом'яких матеріалів, а з вмістом магнітного модифікатору 4-10 % – до матеріалів середньої твердості.

Отже, згідно отриманих експериментальних даних, найбільш ефективним методом синтезу магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі є метод просочення мінеральної сировини магнітною рідиною, а раціональний вміст магнітного модифікатору в наноконпозиційних сорбентах становить 4-7 %. Дослідження сорбційної ефективності зразків МС, отриманих обраним методом, по відношенню до полютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів) представлено в наступному розділі.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Михайленко Н. О., Макарьчук О.В., Донцова Т.А., Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13–20. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, підготовка статті).
2. Макарьчук О.В., Донцова Т.А. Сорбційне вилучення барвників з води наноконпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології*. 2015. № 2(17). С. 62–72. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).

3. Makarchuk O., Dontsova T., Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. № 2017. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, обговорення результатів, підготовка статті).
4. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Perekos A.E. (Chapter 54: Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base. *Springer book “Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications”*. 2017. № 195. С. 705–719. ((Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
5. Makarchuk O., Dontsova T., Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *IEEE*. 2017. С. 263–268. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень, аналіз результатів, підготовка статті).
6. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі: пат. 91147 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макаrchук О.В., Співак В.В., Астрелін І.М. № u 201315541; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).
7. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 України: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т. А. № u 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, експерименти, патентний пошук та оформлення патенту).
8. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі. Матеріали V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 9-11 квітня 2014 р. К., 2014. С. 188.
9. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту для водоочищення. *Хімічна технологія:*

наука, економіка та виробництво: матеріали II Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шотка, 27-29 листопада 2014 р. Шостка, 2014. С. 106–107.

10. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposition magnetic mineral adsorption materials. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 3rd International research and practice Conference*, с. Lviv, 26-29 august 2015 year. Lviv, 2015. P. 136.
11. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents in processes of water treatment. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 4th International research and practice Conference*, с. Lviv, 24-27 august 2016 year. Lviv, 2016. P. 157.
12. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 5th International research and practice Conference*, с. Chernivtsi, 23-23 august 2017 year. Chernivtsi, 2017. P. 205.

РОЗДІЛ 4 ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ РІЗНОГО ГЕНЕЗИСУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТНИМИ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ СОРБЕНТАМИ

4.1 Закономірності адсорбції

З метою порівняльного аналізу адсорбційних властивостей зразків сорбентів МС і нативних глинистих мінералів та визначення закономірностей адсорбції на них було побудовано кінетичні криві та ізотерми адсорбції полютантів різного генезису (барвників, ПАР, поліфосфатів), досліджено вплив рН на вилучення полютантів з водних розчинів. Для встановлення механізму адсорбційного вилучення забруднювачів магнітними наноконкомпозитами проводили математичне моделювання процесу адсорбції за кінетичними моделями псевдо-першого, псевдо-другого порядку і дифузійною моделлю Бойда-Адамсона; за адсорбційними моделями Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радущкевича; а також здійснювали термодинамічний аналіз адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів досліджуваними магнітокерованими сорбентами.

4.1.1 Кінетичні закономірності адсорбції полютантів різного генезису

Вилучення барвників катіонного та аніонного типу. На рисунку 4.1 представлені кінетичні криві вилучення малахітового зеленого та конго червоного магнітними наноконкомпозиційними сорбентами на основі сапоніту (рисунок 4.1, а, б), палигорськіту (рисунок 4.1, в, г) та спонділової глини та окремими складовими (глини, Fe_3O_4), (рисунок 4.1, д, е).

Згідно отриманих кінетичних залежностей при вилученні барвників катіонного та аніонного типу з водних розчинів з концентрацією забруднювача близько 100 мг/дм^3 рівновага адсорбції для усіх зразків сорбентів встановлювалась за 60 хвилин. Однак, виходячи з більш стрімкого ходу

кінетичних кривих адсорбції барвників на магнітних композитах, було виявлено, що на нанокompозитах адсорбційне вилучення барвників відбувається більш інтенсивно, при цьому ступінь вилучення барвників досягає 90-98 %. Ступінь вилучення нативними глинами та магнетитом не перевищувала 50 та 20 %, відповідно.

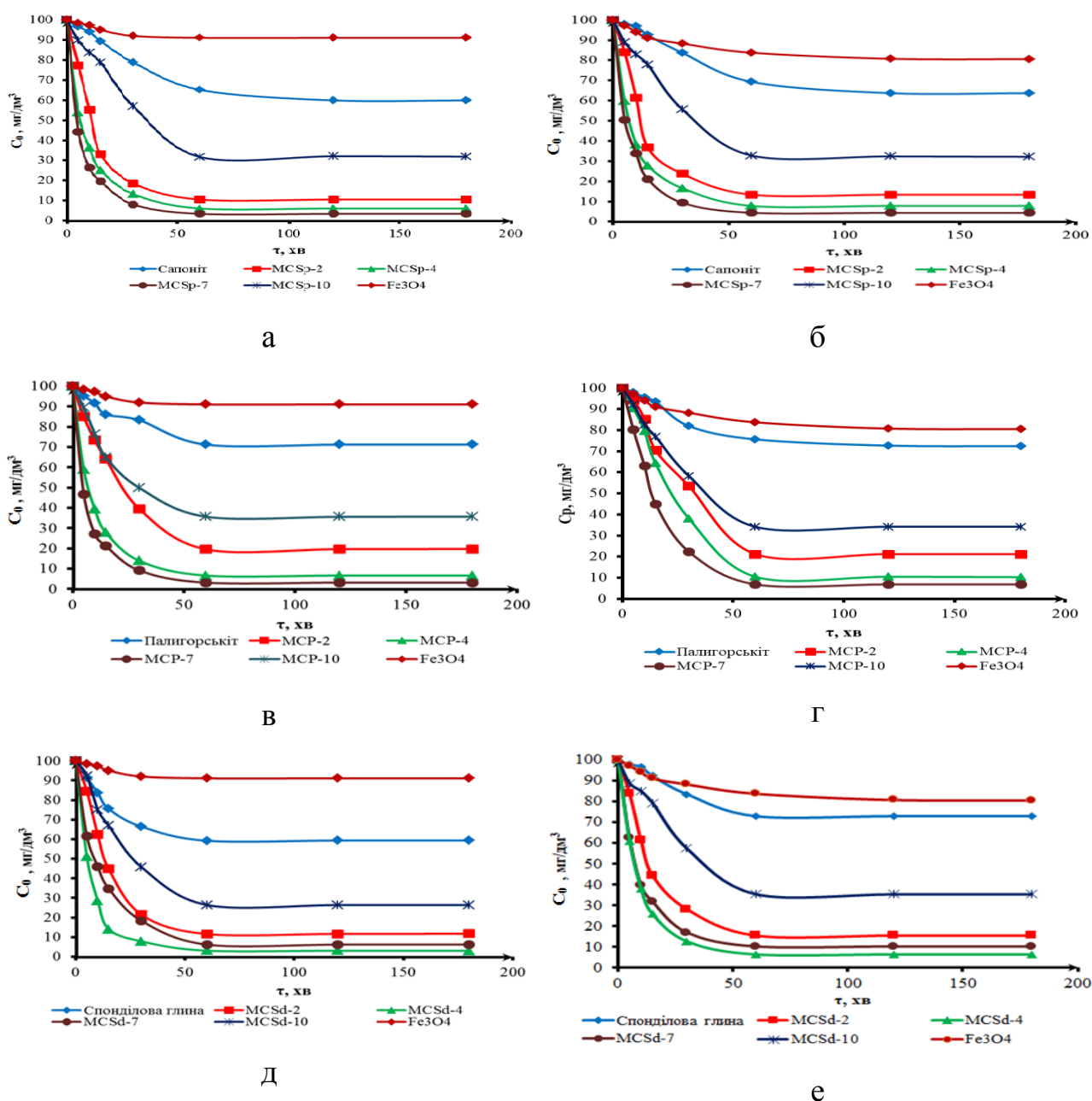


Рис. 4.1 Кінетичні залежності вилучення органічних барвників Малахітового зеленого (а, в, д) та Конго червоного (б, г, е) магнітними нанокompозитами та окремими їх фазами (складовими)

Видалення аніонних ПАР. На рисунку 4.2 наведені кінетичні залежності вилучення аніонних ПАР – додецилбензолсульфонату натрію та лаурилсульфату натрію магнітними композитами на основі сапоніту (а, б), палигорськиту (в, г), спонділової глини (д, е) та окремими їх фазами (складовими).

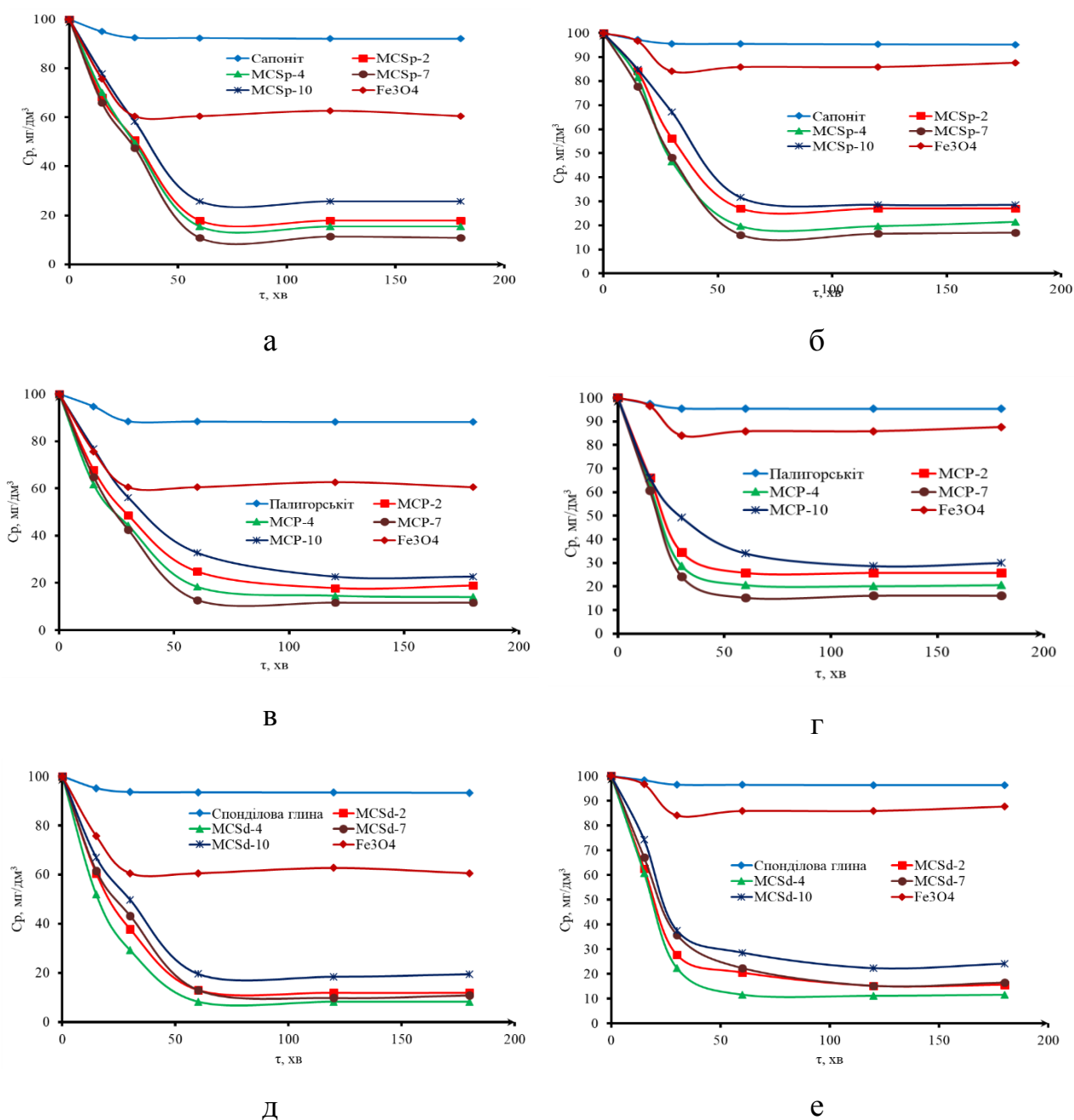


Рис. 4.2 Кінетичні залежності вилучення ПАР додецилбензолсульфонату натрію (а, в, д) та лаурилсульфату натрію (б, г, е) сорбентами МС та їх складовими, $C_0=100 \text{ мг}/\text{дм}^3$

Адсорбційна рівновага вилучення ПАР з водних розчинів для усіх досліджуваних зразків сорбентів, як і у випадку з барвниками, була досягнута за одну годину приблизно з однаковою інтенсивністю. Аналогічно, магнітокеровані сорбенти і в цьому випадку показали більшу ефективність у порівнянні з окремими його фазами.

Кінетичні залежності адсорбційного вилучення для поліфосфатів.
Кінетичні залежності адсорбційного вилучення триполіфосфату натрію (а, в, д) та гексаполіфосфату натрію (б, г, е) зображені на рисунку 4.3.

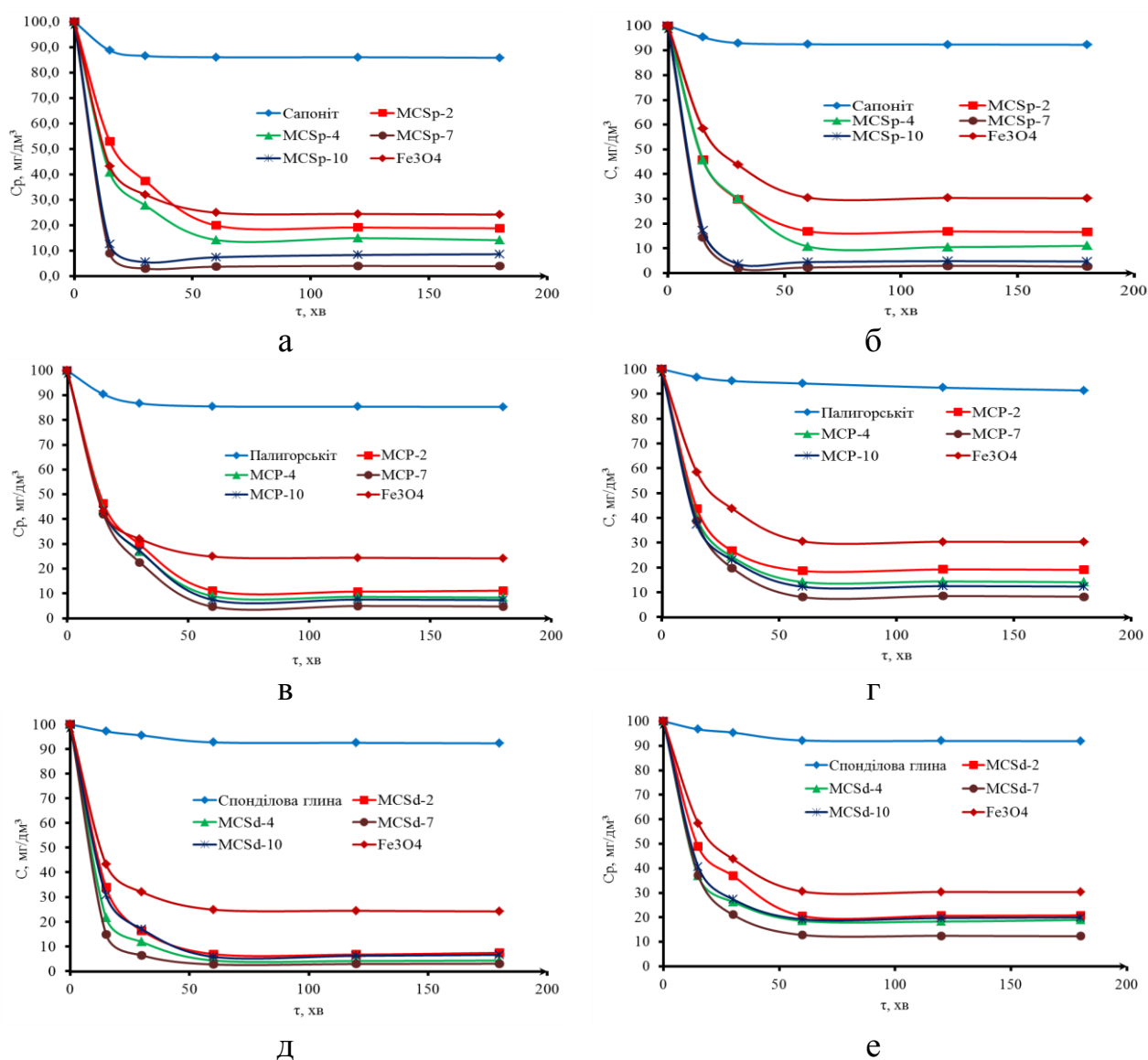


Рис. 4.3 Кінетичні залежності вилучення триполіфосфату натрію, (а, в, д) та гексаполіфосфату натрію (б, г, е) глинами та магнітними нанокompозитами на мінеральній основі, $C_0=100$ мг/дм³

При дослідженні вилучення поліфосфатів з модельних розчинів від часу було знайдено, що рівновага адсорбції встановлювалась також за 60 хвилин. Як й в попередніх випадках, композитами видаляється більша кількість поллютантів, ніж чистими фазами (глинами). Проте, для цього випадку було виявлено, що вилучення поліфосфатів тим сильніше, чим більший вміст магнетиту в композиційних сорбентах.

4.1.2 Математичне моделювання кінетики адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів

В таблиці 4.1, 4.2 та 4.3 узагальнено результати математичного моделювання кінетики адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів, відповідно.

Таблиця 4.1

Параметри і коефіцієнти кореляції кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі кінетики процесу адсорбції органічних барвників

Кінетичні моделі	Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку		Дифузійна модель			
	$\ln(Q_{t(e)}-Q_t)=f(t)$		$t/Q_t=f(t)$		$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$	$Bt=f(t)$	
	k_1	R^2	k_2	R^2	R^2	R^2	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	R^2
Зразок	Малахітовий зелений							
MCSp-7	0,0058	0,5345	0,0475	0,9998	0,5135	0,4641	1,0265	0,5427
MCP-7	0,0069	0,5345	0,0401	0,9998	0,5604	0,6203	1,9121	0,6746
MCSd-4	0,1407	0,6450	0,0334	0,9999	0,6450	0,6712	0,8968	0,5742
Зразок	Конго червоний							
MCSp-7	0,1504	0,7928	0,0451	0,9998	0,7928	0,6029	1,0466	0,5506
MCP-7	0,0152	0,6655	0,0426	0,9977	0,6736	0,6591	1,7008	0,6033
MCSd-4	0,0184	0,5345	0,0366	0,9997	0,5461	0,6141	0,2073	0,6660

Математичні моделі кінетики базуються на відповідності швидкості адсорбції швидкості найбільш повільної стадії. Лімітування адсорбції, зазвичай, визначається інтенсивністю дифузії в зовнішній плівці гранули сорбенту та

всередині пористої структури сорбенту [138]. Для визначення характеру лімітуючої стадії адсорбції на композитах МС спочатку було застосовано модель Бойда-Адамсона (пункт 2.7.2) [145]. Одним з надійних критеріїв розмежування зовнішньо- та внутрішньо дифузійного лімітування процесу є ступінь лінійності кривих в координатах $-\ln(1-F)$ від t та F від $t^{1/2}$. Лінійність залежності $-\ln(1-F)=f(t)$ вказує на зовнішньо дифузійний механізм або хімічну взаємодію між адсорбентом та адсорбтивом. Лінійний характер залежності $F=f(t^{1/2})$ вказує на внутрішньодифузійне лімітування процесу адсорбції. Ступінь лінійності перерахованих кривих визначається величиною коефіцієнта детермінації R^2 .

Відповідно до експериментально розрахованих величин F згідно таблиці 2.3 (пункт 2.7.2) також визначались величини Bt та будувались залежності $Bt=f(t)$, за лінійністю якої і встановлювали лімітуючу стадію процесу.

Таблиця 4.2

Параметри і коефіцієнти кореляції кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі кінетики процесу адсорбційного вилучення ПАР

Кінетичні моделі	Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку		Дифузійна модель			
	$\ln(Q_{t(e)}-Q_t)=f(t)$		$t/Q_t=f(t)$		$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$	$Bt=f(t)$	
	k_1	R^2	k_2	R^2	R^2	R^2	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	R^2
Зразок	додецилбензолсульфонат натрію							
MCSp-7	0,1036	0,9972	0,0040	0,9983	0,7296	0,9972	7,8498	0,9379
MCP-7	0,0599	0,7609	0,0049	0,9884	0,7385	0,8609	7,7600	0,9475
MCSd-4	0,0956	0,9990	0,0038	0,9959	0,7232	0,9990	7,2661	0,9555
Зразок	лаурилсульфат натрію							
MCSp-7	0,0668	0,8225	0,0029	0,9501	0,6908	0,8225	7,9806	0,9550
MCP-7	0,0518	0,8364	0,0032	0,9915	0,5180	0,8364	7,3400	0,9735
MCSd-4	0,0544	0,5589	0,0028	0,9903	0,5546	0,8589	7,1956	0,9910

Дифузійна модель Бойда-Адамсона адекватно описує кінетику адсорбції ПАР (таблиця 4.2), так як коефіцієнти детермінації залежностей $Vt=f(t)$ та $F=f(t^{1/2})$ близькі до 1. Тобто, можна стверджувати, що лімітуючою стадією адсорбції ПАР є дифузія всередині пористої структури МС, а коефіцієнт дифузії, що для всіх зразків МС становить $7,0-7,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, є коректно розрахованим. Лімітування адсорбційного вилучення ПАР зумовлено порівняно великим розміром та дифільністю їх молекул, зокрема, переорієнтацією довгого гідрофобного ланцюга. Значення коефіцієнту дифузії для магнітних нанокомпозитів зменшується в ряду: $\text{MCSp-7} > \text{MCP-7} > \text{MCSd-4}$, що відповідає зменшенню частки мезопор та їх діаметру в пористій структурі сорбентів.

Моделювання адсорбції барвників та поліфосфатів згідно рівнянь Бойда-Адамсона не призвело до отримання чіткого розмежування перебігу процесу в зовнішньо- та внутрішньодифузійній області. Лінійність залежностей $-\ln(1-F)=f(t)$, $F=f(t^{1/2})$ та $Vt=f(t)$ (таблиця 4.1 та 4.3) не підтвердилась, так як $R^2 < 0,9$. В такому випадку, адсорбція барвників та поліфосфатів описується змішано дифузійним механізмом. Складність визначення лімітуючої стадії в даному випадку обумовлена зміною співвідношення між швидкістю зовнішнього- та внутрішнього масопереносу при наближенні процесу до стану рівноваги. На перших етапах (протягом перших 30 хвилин) швидкість сорбції підпорядковується зовнішньодифузійній кінетиці. Після завершення заповнення пор зовнішньої зони відбувається міграція молекул поліютанту вглиб зерна сорбенту і в період досягнення адсорбційної рівноваги швидкість процесу визначається внутрішньодифузійним механізмом. Коефіцієнти дифузії адсорбції барвників та поліфосфатів вдалось розрахувати в першому наближенні.

Так як, моделювання експериментальних даних за допомогою дифузійної моделі не призвело до чіткого визначення механізму адсорбції, то кінетичні криві адсорбційного вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів були додатково

проаналізовані згідно кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

В основу моделі псевдо-першого порядку покладено залежність швидкості адсорбції від адсорбційної ємності сорбенту, в основу псевдо-другого порядку – аналогічна залежність від квадрату сорбційної ємності. Модель псевдо-першого порядку адекватно описує адсорбцію, коли вирішальним є вплив на швидкість явища плівкової дифузії. Моделювання кінетики адсорбції за моделлю псевдо-другого порядку є достовірним за умови лімітування процесу взаємодією сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії. Оскільки коефіцієнт детермінації для моделі псевдо-другого порядку у всіх випадках виявився $R^2 \sim 1$ (таблиця 4.1, 4.2 та 4.3), то дана математична модель найбільш достовірно описує процес адсорбції полютантів різного генезису на МС.

Таблиця 4.3

Параметри і коефіцієнти кореляції кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі кінетики процесу адсорбційного вилучення полі фосфатів

Кінетичні моделі	Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку		Дифузійна модель			
	$\ln(Q_{t(e)}-Q_t)=f(t)$		$t/Q_t=f(t)$		$-\ln(1-F)=f(t)$	$F=f(t^{1/2})$	$Bt=f(t)$	
	k_1	R^2	k_2	R^2	R^2	R^2	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{с}$	R^2
Зразок	триполіфосфат натрію							
MCSp-7	0,0205	0,4245	0,0026	0,9999	0,4245	0,6508	1,517	0,5345
MCP-7	0,0532	0,8217	0,0029	0,9997	0,5217	0,7975	1,270	0,7754
MCSd-4	0,1200	0,6312	0,0025	0,9874	0,6312	0,7186	3,300	0,7199
Зразок	гексаполіфосфат натрію							
MCSp-7	0,0299	0,3053	0,0028	0,9996	0,3053	0,6588	1,198	0,5343
MCP-7	0,1092	0,8725	0,0031	0,9969	0,5725	0,8301	2,890	0,7153
MCSd-4	0,0815	0,7733	0,0029	0,9965	0,7733	0,7206	1,970	0,8906

В таблиці 4.4 представлено результати дослідження кінетики процесу адсорбції за підвищеної температури (323 К). Як слідує з таблиці 4.4 підвищення температури адсорбційного середовища призводить до зростання константи швидкості адсорбції моделі псевдо-другого порядку. Це пояснюється, в першу чергу, інтенсифікацією плівкової дифузії молекул поллютантів через плівку адсорбату, сформовану на поверхні частки сорбенту, до пористої структури сорбенту. Слід зазначити, що значне підвищення температури (на 30 К) веде до збільшення константи швидкості реакції в 1,1-1,4 рази, що характерно для фізичної адсорбції. Розраховане згідно рівняння Арреніуса значення енергії активації вилучення поллютантів різного генезису магнітними композиційними сорбентами становить близько 3,0-8,5 кДж/моль, що підтверджує фізичну природу адсорбції на МС (< 80 кДж/моль).

Таблиця 4.4

Кінетика адсорбції на МС за підвищених температур

Сорбент	Поллютант	Константа швидкості адсорбції згідно моделі псевдо-другого порядку, k_2		Енергія активації, кДж/моль
		293	323	
Малахітовий зелений	MCSp-7	0,0475	0,0577	5,11
	MCP-7	0,0401	0,0467	3,99
	MCSd-4	0,0334	0,0394	4,34
Конго червоний	MCSp-7	0,0451	0,0519	3,68
	MCP-7	0,0426	0,0495	3,94
	MCSd-4	0,0366	0,0416	3,35
Додецилбензол-сульфонат натрію	MCSp-7	0,0040	0,0055	8,48
	MCP-7	0,0049	0,0067	8,08
	MCSd-4	0,0038	0,0050	7,44
Лаурилсульфат натрію	MCSp-7	0,0029	0,0036	5,44
	MCP-7	0,0032	0,0041	6,48
	MCSd-4	0,0028	0,0032	3,14
Триполіфосфат натрію	MCSp-7	0,0026	0,0030	3,58
	MCP-7	0,0029	0,0033	3,61
	MCSd-4	0,0025	0,0029	3,51
Гексаполіфосфат натрію	MCSp-7	0,0028	0,0034	5,02
	MCP-7	0,0031	0,0038	5,35
	MCSd-4	0,0029	0,0036	5,50

Виходячи з проаналізованих моделей кінетики та враховуючи неоднорідність наноконпозиційних магнітних сорбентів на мінеральній основі, можна припустити, що адсорбційна взаємодія між адсорбентом та адсорбатом зумовлюється електростатичною взаємодією, утворенням слабких ковалентних та водневих зв'язків, міжмолекулярною взаємодією адсорбтиву. Для перевірки чинності даного припущення було здійснено моделювання процесу адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів згідно основних моделей ізотерм адсорбції.

4.1.3 Ізотерми адсорбції полютантів різної природи на магнітних сорбентах та окремих їх фаз

Адсорбція барвників катіонного та аніонного типу. На рисунку 4.4 зображено ізотерми адсорбції органічних барвників Малахітового зеленого (а, в, д) та Конго червоного (б, г, е) глинистими мінералами, магнетитом та магнітними наноконпозиційними сорбентами на їх основі.

При модифікуванні глинистих мінералів: сапоніту, палигорськиту та спонділової глини нанорозмірним магнетитом спостерігається зростання питомої сорбційної ємності МС відносно барвників в 3-6 разів порівняно з нативними глинами та в 6-20 разів відносно магнітної рідини. Приріст сорбційної ємності, що спостерігається для всіх композитів, по відношенню до барвників різної природи узгоджується зі збільшенням питомої поверхні композитів у порівнянні з нативними глинами. Значення питомої поверхні зразків зростають в ряду: сапоніт < MCSp-2 < MCSp10 < MCSp-4 < MCSp-7, палигорськіт < MCP-2 < MCP-10 < MCP-4 < MCP-7, спонділова глина < < MCSd-10 < MCSd-2 < < MCSd-10 < MCSd-7 < MCSd-4.

Адсорбційне вилучення ПАР з водного середовища. На рисунку 4.5 наведені ізотерми адсорбції додецилбензолсульфонату натрію (а, в, д) та лаурилсульфату натрію (б, г, е) наноконпозиційними сорбентами та окремими його фазами. У випадку адсорбції ПАР знайдено, що значення питомої адсорбції зразків МС в 4-7 разів є вищим у порівнянні зі складовими компонентами композиційних сорбентів.

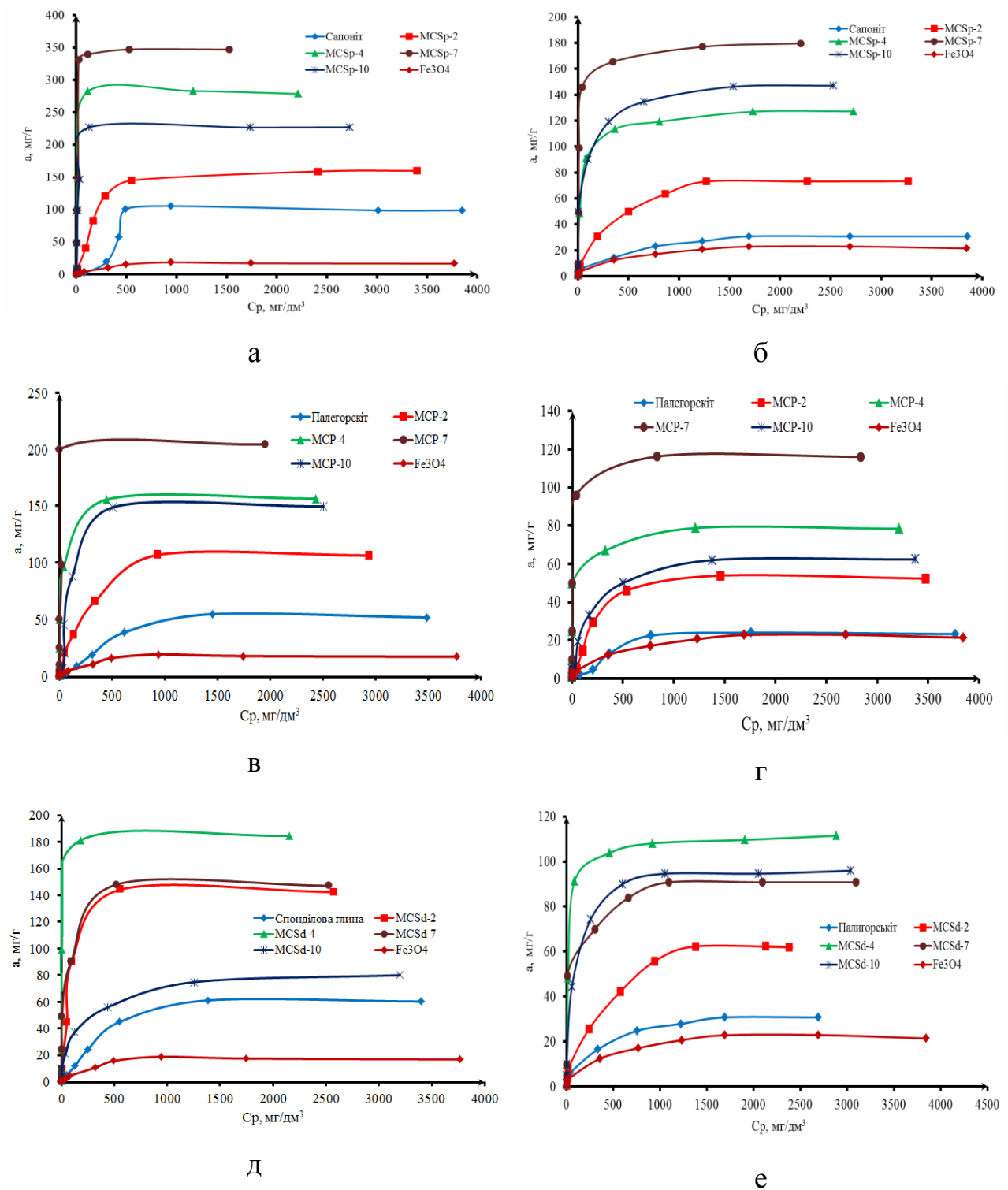


Рис. 4.4 Ізотерми адсорбції барвників а, в, д – малахітовий зелений, б, г, е – конго червоний глинистими сорбентами та сорбентами на основі сапоніту (а, б), палігорськиту (в, г) та спонділової глини (д, е)

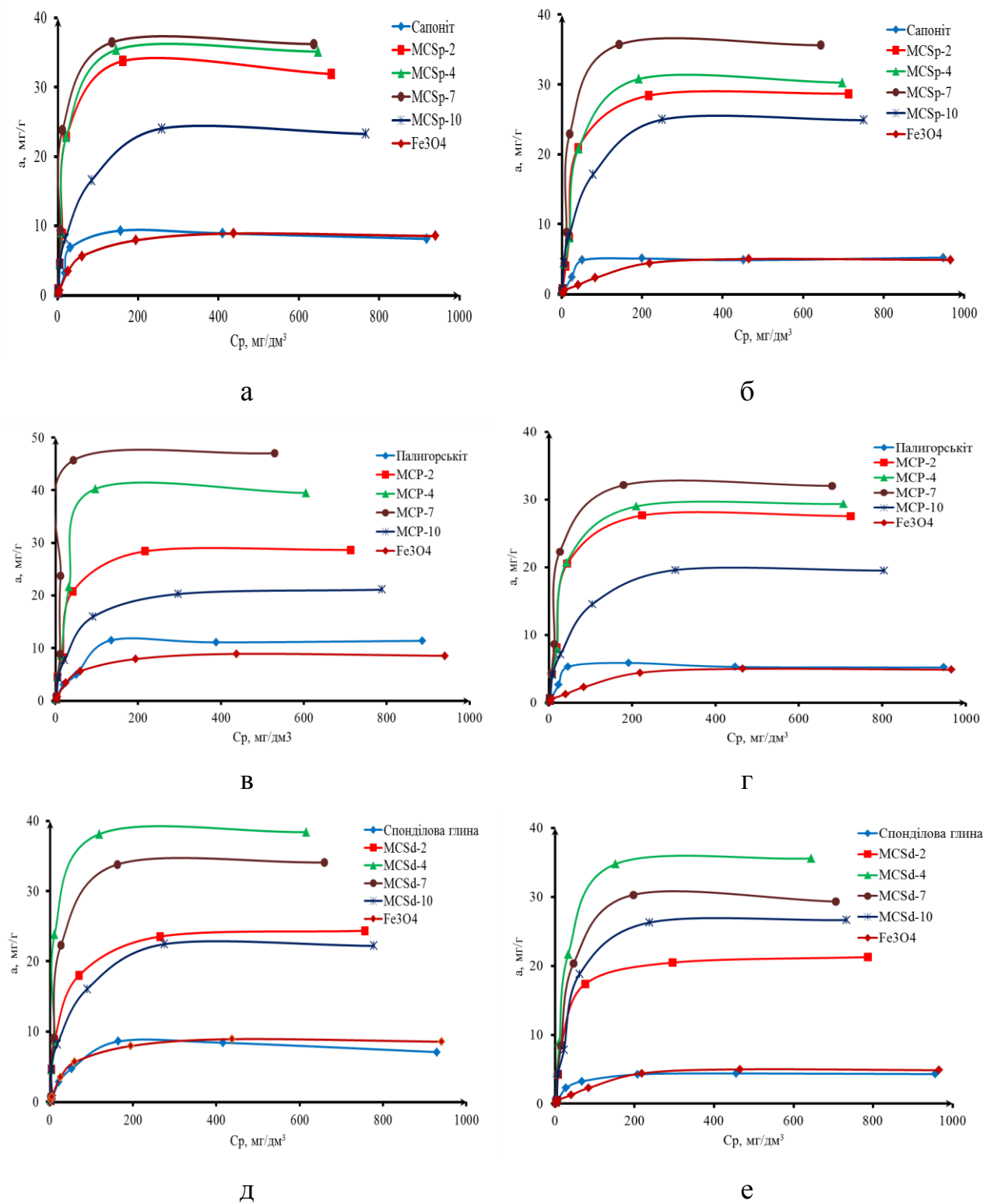


Рис. 4.5 Ізотерми адсорбції ПАР а, в, д – додецилбензолсульфонату натрію, б, г, е – лаурилсульфату натрію глинами та сорбентами на основі сапоніту (а, б), палигорськіту (в, г) та спонділової глини (д, е)

Адсорбція поліфосфатів. На рисунку 4.6 наведено ізотерми адсорбції триполіфосфату натрію (а, в, д) та гексаполіфосфату натрію (б, г, е) нативними глинистими мінералами, магнетитом та нанокомпозиційними сорбентами. Значення питомої адсорбції МС відносно поліфосфатів, як й у попередніх випадках, виявилось в 12-18 та 2-3 рази вищими порівняно з нативними глинами та магнітною рідиною, відповідно. Збільшення сорбційної ємності композитів до поліфосфатів також узгоджується зі зростанням частки мезо- та/або мікропор, але вона змінюється порівняно не набагато (на 10-30 мг/дм³). Окрім того, в цьому випадку достатньо великою сорбційною ємністю відрізняється зразок з вмістом магнетиту 10 %. Незважаючи на те, що в зразках MCSp-10, MCP-10 і MCSd-10 значно зменшується питома площа поверхні, все ж такі спостерігається висока ємність по відношенню до поліфосфатів. Отже, можна припустити, що адсорбція відбувається, в основному, на наночастинках Fe₃O₄, які стабілізовані на поверхні та в зовнішній пористій структурі магнітних композитів.

В таблиці 4.5 представлені ступені вилучення полютантів різного генезису з модельних розчинів (для барвників та ПАР – концентрація становила 100 мг/дм³, для поліфосфатів – 20 мгР/дм³) природними глинами, магнетитом та магнітними нанокомпозиційними сорбентами на їх основі. Виходячи з даних, наведених в таблиці, застосування МС гарантує мінімум втричі вищу ефективність вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів з водних розчинів порівняно з нативними глинами та магнетитом.

Отже, можна стверджувати, що знайдено синергетичний ефект щодо сорбційного вилучення полютантів різноманітної природи з водних розчинів на композитах з різними природними матрицями, який можна пояснити внесенням додаткового позитивного заряду до глинистої матриці та формуванням мезопористої структури композиційного сорбенту з середнім діаметром мезопор ~ 4 нм, який є співмірним з розміром молекул полютантів (таблиця 2.2), в результаті формування шару нанорозмірного магнетиту в макро- та мезопорах глин.

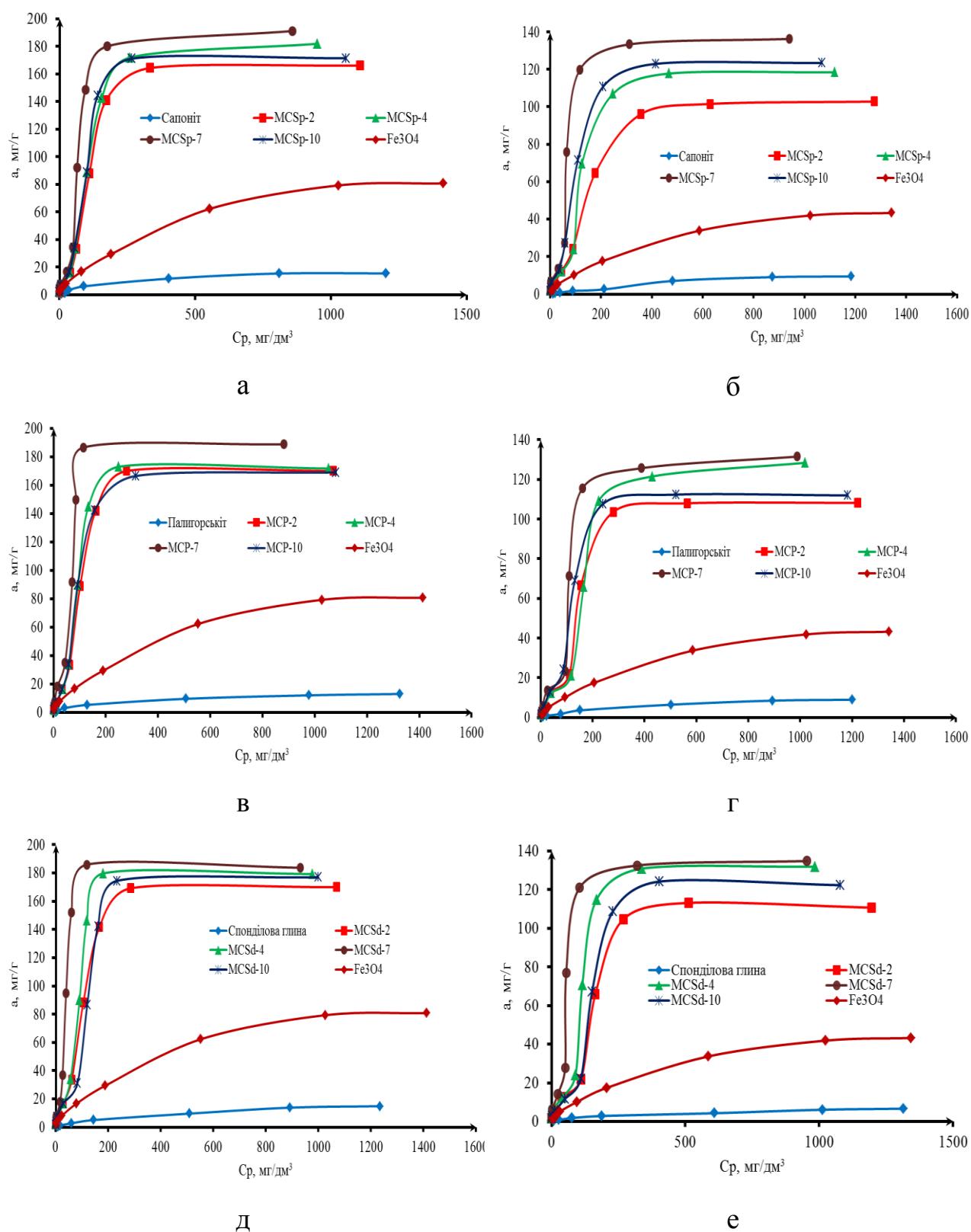


Рис. 4.6 Ізотерми адсорбції поліфосфатів а, в, д – триполіфосфату натрію, б, г, е – гексаполіфосфату натрію глинами та сорбентами на основі сапоніту (а, б), палигорськиту (в, г) та спонділової глини (д, е)

Таблиця 4.5

Ступені вилучення різних поллютантів з модельних розчинів, що імітують реальні стічні води

Сорбент	Малахітовий зелений	Конго червоний	Додецил- бензол- сульфонат натрію	Лаурил- сульфат натрію	Триполі- фосфат натрію	Гексаполі- фосфат натрію
	Ступінь вилучення, R, %					
Сапоніт	23,7	21,1	28,1	22,5	19,9	15,5
MCSp-2	94,2	80,5	88,6	73,0	85,8	82,3
MCSp-4	96,1	91,3	90,8	83,2	91,0	91,8
MCSp-7	99,3	98,7	94,2	87,9	95,4	96,5
MCSp-10	90,7	88,2	81,2	81,7	91,7	93,2
Палигорськіт	18,7	13,3	27,2	23,4	22,2	14,9
MCP-2	48,6	42,7	77,3	71,4	85,9	71,7
MCP-4	95,0	90,7	85,4	79,9	88,7	78,4
MCP-7	96,9	95,6	88,6	86,6	94,1	87,8
MCP-10	64,3	65,8	68,5	64,6	89,3	81,8
Спонділова глина	25,2	22,1	25,0	22,5	19,2	15,8
MCSd-2	73,0	70,5	79,5	75,4	84,3	84,5
MCSd-4	95,8	94,7	89,6	88,8	90,8	80,1
MCSd-7	92,4	91,3	84,1	84,8	96,7	95,6
MCSd-10	67,1	65,9	81,6	72,6	92,7	85,0
Fe ₃ O ₄	18,5	19,1	26,5	16,8	20,2	14,1

4.1.4 Характеристика ізотерм згідно класифікації Гільса

Теоретичний аналіз експериментальних ізотерм згідно класифікації Гільса [138] дозволяє отримати первинне уявлення про механізм адсорбції. Так, ізотерми адсорбції барвників Малахітового зеленого та Конго червоного на нативних глинах відносяться до S2-типу, що характерна для адсорбції полярних молекул з полярних розчинників при малій енергії взаємодії «адсорбент-адсорбат». Енергія активації процесу адсорбції в даному випадку залежить від енергії взаємодії молекул адсорбату між собою. Для МС з вмістом магнетиту 2 % та 10 % характерні форми ізотерм, що відповідають типу L2, 4 % та 7 % – типу H2. Це означає, що для адсорбції барвників на магнітних нанокompозитах енергія активації не залежить від ступеня заповнення поверхні сорбенту та сил

взаємодії молекул барвника між собою. Ізотерми типу L та H відносяться до типу Ленгмюра з тією різницею, що для H-типу характерна більш висока енергія взаємодії (спорідненість) між адсорбентом та адсорбатом. Звідси, можна припустити, що в нанокмпозитах з вмістом Fe_3O_4 4-7 % утворюється більша кількість активних центрів для барвників та спостерігається рівномірний їх розподіл на поверхні пор нативної глини.

Згідно класифікації Гільса [138], при адсорбції додецилбензолсульфонату натрію та лаурилсульфату натрію на магнетиті, нативних глинах та МС з водних розчинів концентрацією до 1 г/дм^3 отримано ізотерми типу L2 з наявним плато (рисунок 4.5). Як слідує з рисунку 4.5, при зростанні вмісту магнетиту від 2 % до 7 % у складі МС ізотерми адсорбції ПАР розташовуються поблизу осі ординат, що свідчить про більшу енергію взаємодії «адсорбент-адсорбат» для нанокмпозиційних сорбентів. Порівняно менша адсорбційна ємність зразків МС з вмістом Fe_3O_4 10 % пояснюється блокуванням мікропористої структури мінеральної матриці наночастинками магнітного модифікатору (таблиці 3.14-3.16).

Ізотерми адсорбції поліфосфатів (рисунок 4.6) також відносяться до Ленгмюрівської категорії ізотерм L-типу з характерною точкою перегину в області низьких концентрацій. Такі ізотерми характерні для перебігу процесу адсорбції на непористих або макропористих сорбентах, що супроводжується переорієнтацією молекул адсорбату.

4.1.5 Математичне моделювання адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів

Для визначення ізотермічних закономірностей адсорбції полютантів різного генезису одержані експериментальні дані проаналізовано моделями Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича.

Модель Ленгмюра базується на принципі рівномірного одношарового заповнення поверхні сорбенту молекулами адсорбату. Модель Френдліха припускає енергетичну нерівномірність розподілу адсорбційних центрів на

поверхні сорбенту та неоднорідність пористої структури. Адсорбційна модель Тьомкіна, враховуючи взаємодію між адсорбентом та адсорбатом, передбачає наявність залежності між теплою адсорбції молекул адсорбату та ступенем заповнення поверхні адсорбенту. Для встановлення механізму адсорбції та розподілу енергії на гетерогенній поверхні адсорбенту також використовується модель Дубініна-Радускевича, що заснована на теорії об'ємного заповнення мікропор. Відповідність тій чи іншій адсорбційній моделі встановлюється за величиною коефіцієнту детермінації R^2 її лінеаризованої форми.

Згідно пункту 2.7.4, були розраховані параметри моделей адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів, які наведено в таблицях 4.6, 4.7 та 4.8, відповідно. Ізотерми Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радускевича приведено в Додатку Г.

Таблиця 4.6

Параметри лінеаризованих моделей ізотерм адсорбції барвників на МС

Барвник	Малахітовий зелений					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , дм ³ /мг	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9980	0,0851	357,1429	0,5754	1,8371	1,0982
MCP-7	0,9999	0,0907	204,0816	0,2895	2,6245	2,1570
MCSd-4	1,0000	0,3214	185,1852	0,3491	2,3380	2,1039
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , дм ³ /мг	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,8414	0,4932	75,6100	0,7991	0,2357	288,0402
MCP-7	0,4353	2,3001	24,5850	0,7566	0,2887	237,1280
MCSd-4	0,7602	0,9864	27,1050	0,6178	0,3162	103,8554
Барвник	Конго червоний					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , дм ³ /мг	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9999	0,0455	181,8182	0,6965	2,3528	1,9194
MCP-7	1,000	0,1894	116,2791	0,6202	2,4998	2,4050
MCSd-4	0,9996	0,0232	92,5926	0,7522	2,0446	2,4480
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , дм ³ /мг	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,9230	1,7708	24,3510	0,694	0,8452	46,0395
MCP-7	0,9024	3,2519	14,4330	0,8412	0,8452	67,6333
MCSd-4	0,9602	2,2697	11,0270	0,743	0,9129	32,0341

Параметри моделей ізотерм адсорбції ПАР на МС

ПАР	Додецилбензолсульфонат натрію					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , дм ³ /мг	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9951	0,0265	38,7597	0,8966	1,0245	1,4815
MCP-7	0,9972	0,0183	52,0833	0,8416	0,7066	1,1301
MCSd-4	0,9973	0,0350	40,3226	0,6859	0,7301	1,2053
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , дм ³ /мг	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,9209	1,1290	6,1167	0,7897	0,7906	15,6442
MCP-7	0,9568	0,3467	9,1887	0,7536	0,3536	16,7551
MCSd-4	0,9264	0,3953	7,8867	0,7208	0,2357	24,2933
ПАВ	Лаурилсульфат натрію					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , дм ³ /мг	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9401	0,0113	41,4938	0,8532	0,7664	1,2665
MCP-7	0,9764	0,0182	34,2466	0,8180	0,7505	1,3007
MCSd-4	0,9980	0,0379	36,3636	0,7631	0,7656	1,2702
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , дм ³ /мг	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,9239	0,4367	6,9156	0,7463	0,4082	14,4183
MCP-7	0,9289	0,4371	6,1701	0,8522	0,3536	15,7935
MCSd-4	0,9472	0,4302	6,9900	0,8480	0,3162	17,9376

Згідно отриманих результатів, встановлено наступне:

– так як, енергія адсорбції усіх полютантів, розрахована за моделлю Дубініна-Радускевича, становить менше 1 кДж/моль, то механізм адсорбційної взаємодії МС з досліджуваними забруднювачами відповідає фізичній адсорбції (хемосорбційний механізм має місце при $E > 8$ кДж/моль) [139];

– адсорбція полютантів катіонного типу, на прикладі барвника Малахітового зеленого, достовірно описується рівнянням адсорбції Ленгмюра ($R^2 \approx 1$), таблиця 4.5, рисунок 4.7;

– вилучення аніонних забруднювачів: аніонних ПАР (додецилбензолсульфонату натрію та лаурилсульфату натрію) та аніонного

барвника Конго червоного адекватно описується моделями адсорбції Ленгмюра та Тьомкіна ($R^2 > 0,9$), таблиці 4.5 та 4.6, рисунки 4.7 і 4.8;

– адсорбція поліфосфатів (триполіфосфат натрію та гексаполіфосфат натрію) найбільш коректно узгоджується з моделями ізотерм Ленгмюра та Френдліха ($R^2 > 0,9$), таблиця 4.7, рисунок 4.9.

Таблиця 4.8

Параметри моделей ізотерм адсорбції поліфосфатів на МС

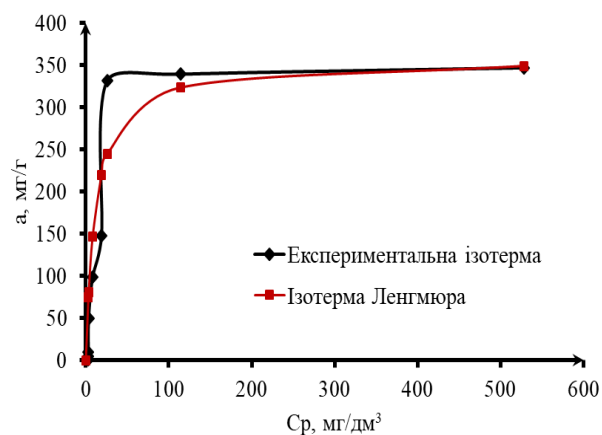
Поліфосфат	Триполіфосфат натрію					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , $\text{дм}^3/\text{мг}$	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9959	0,0070	208,3333	0,9211	2,0674	1,5163
MCP-7	0,9935	0,0085	196,0784	0,9204	1,8360	1,3763
MCSd-7	0,9986	0,0179	185,1852	0,9195	3,1925	1,9212
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , $\text{дм}^3/\text{мг}$	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,7072	0,2528	78,6020	0,6693	0,7906	42,6014
MCP-7	0,7366	0,1871	88,7370	0,6835	0,5000	43,6886
MCSd-7	0,6648	1,2674	60,9900	0,5208	0,5811	52,0335
Поліфосфат	Гексаполіфосфат натрію					
Сорбент	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Френдліха		
	R^2	K_L , $\text{дм}^3/\text{мг}$	$Q_{t(e)}$, мг/г	R^2	K_f , мг/г	n
MCSp-7	0,9981	0,0049	138,8889	0,9273	2,4051	1,6906
MCP-7	0,9938	0,0025	130,2491	0,9444	1,5300	1,4100
MCSd-7	0,9989	0,0063	135,1296	0,9277	2,2235	1,6000
Сорбент	Ізотерма Тьомкіна			Ізотерма Дубініна-Радускевича		
	R^2	A_T , $\text{дм}^3/\text{мг}$	B , Дж/моль	R^2	E , кДж/моль	$Q_{t(e)}$, мг/г
MCSp-7	0,7337	0,1707	108,96	0,6796	0,4082	38,0591
MCP-7	0,7604	0,0547	126,17	0,7502	0,1581	34,8565
MCSd-7	0,7576	0,1362	116,24	0,6851	0,4082	34,2656

На рисунку 4.7, а, в, д представлено чітке співпадіння експериментальних та теоретичних ізотерм Ленгмюра для адсорбції катіонного барвника малахітового зеленого на зразках МС. Відомо, що вилучення барвників катіонного типу ефективно реалізується при використанні глинистих сорбентів,

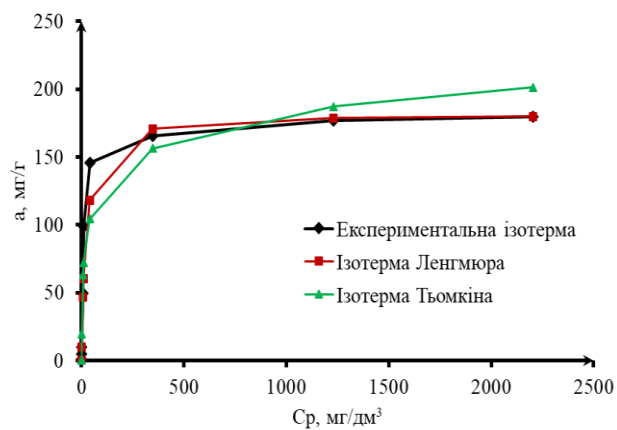
так як частинки глини, зазвичай, мають некомпенсований негативний заряд, зумовлений наявністю великої кількості оксидів Al, Si, Mg у структурі глинистих мінералів. В даному випадку, адсорбція катіонного барвника, вочевидь, забезпечувалась глинистими складовими композиту. Синергетичний ефект в цьому випадку зумовлений геометричним фактором, а саме, зменшенням характеристичного розміру мезопор вдвічі.

При порівнянні експериментально отриманих ізотерм адсорбції аніонного барвника конго червоного (рисунок 4.7, б, г, е) та ПАР, а саме, додецилбензолсульфонату натрію (рисунок 4.8, а, в, д) та лаурилсульфату натрію (рисунок 4.8, б, г, е), з теоретичними (ізотерми Ленгмюра і Тьомкіна) було виявлено кореляцію експериментальних даних з рівнянням Тьомкіна в області концентрацій до виходу ізотерми адсорбції на плато. В загальному випадку адсорбція аніонних поліютантів достовірно описується рівнянням Ленгмюра. Відповідність експериментальних даних моделі Тьомкіна на початкових етапах адсорбційної взаємодії аніонного барвника та ПАР вказує на залежність адсорбції від ступеня заповнення активної поверхні сорбенту. Зміна адсорбції аніонних поліютантів при зміні ступеня заповнення може бути зумовлена перезарядом поверхні сорбенту в області рН слабо лужного середовища, зумовленого дисоціацією молекул поліютанту. Тобто, окрім завантаження активних позитивно заряджених центрів, вочевидь відбулося зниження величини позитивного заряду в нейтральній області та виникнення додаткових негативних зарядів при слабо лужному рН (пункт 3.2.5).

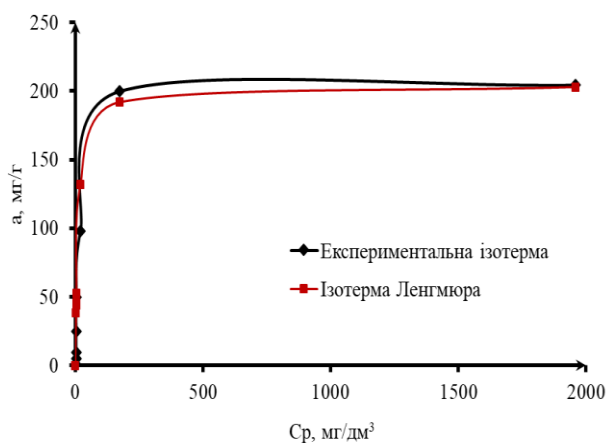
Як слідує з рисунку 4.9, експериментальні дані адсорбції поліфосфатів узгоджуються з рівнянням Ленгмюра, проте в області низьких концентрацій ізотерми адсорбції поліютантів збігаються з теоретично розрахованими ізотермами Френдліха. Тобто, наявний вагомий вплив енергетичної неоднорідності сорбційної поверхні, а саме: присутній додатковий позитивний заряд МС, який зумовлений наявністю йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , про що свідчать криві розподілу заряду на поверхні сорбенту (Додаток 2, рисунок 2).



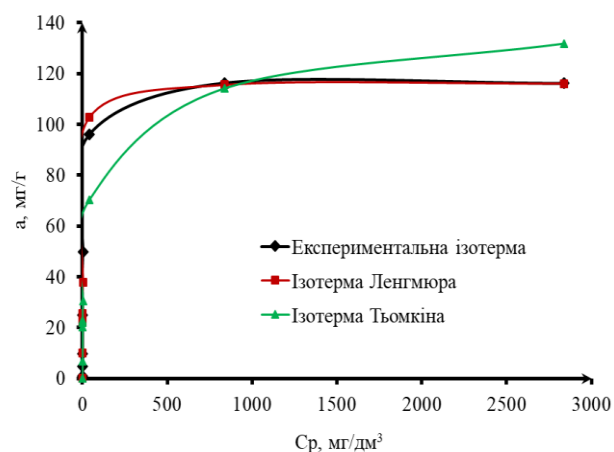
а



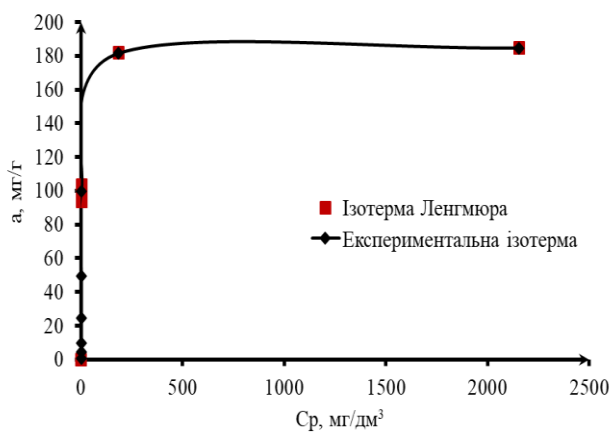
б



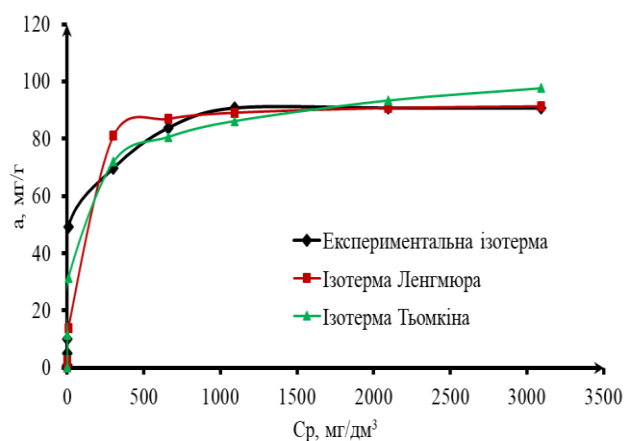
в



г



д



е

Рис. 4.7 Моделювання процесу вилучення барвників Малахітового зеленого (а, в, д) та Конго червоного (б, г, е) на MCSp-7 (а, б), MCP-7 (в, г) та MCSd-4 (д, е)

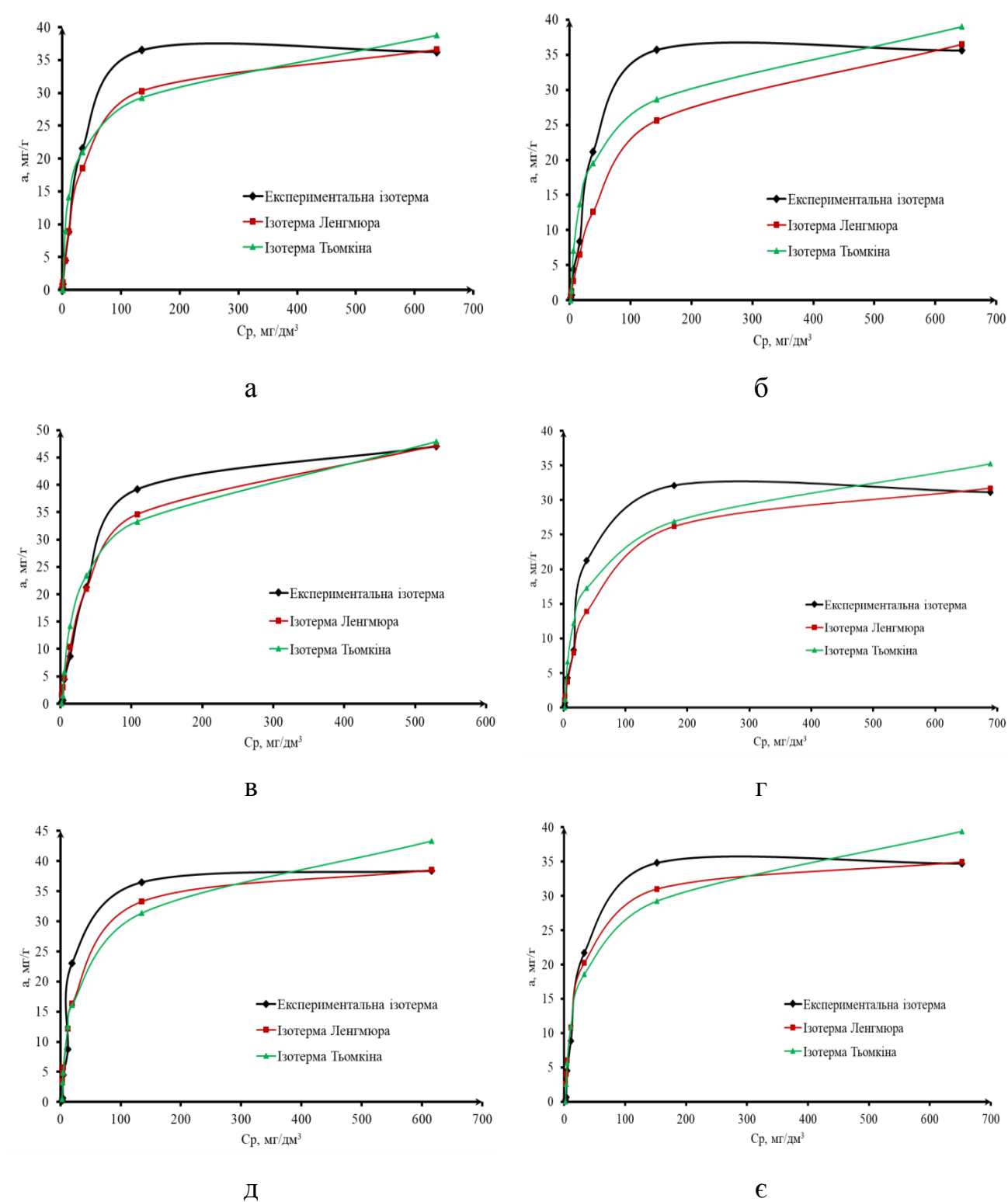
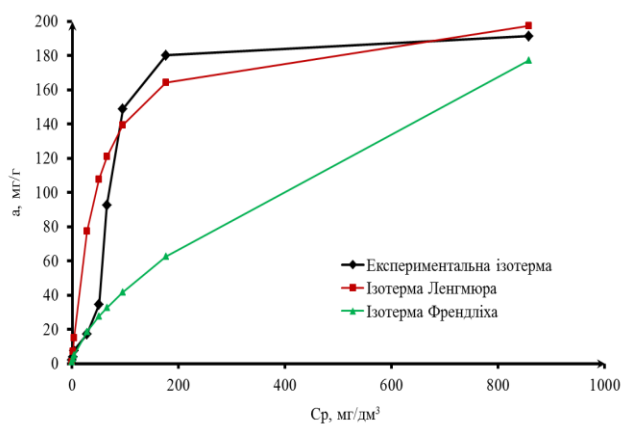
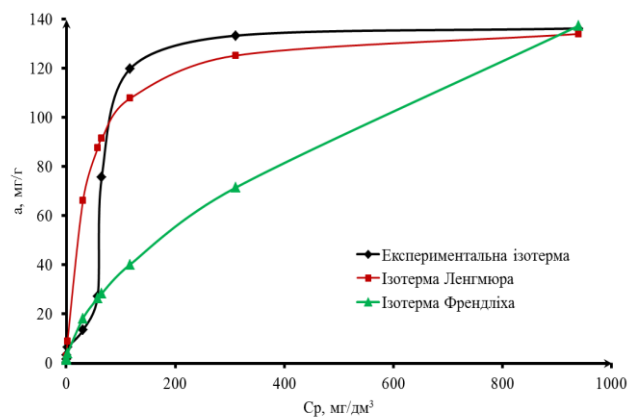


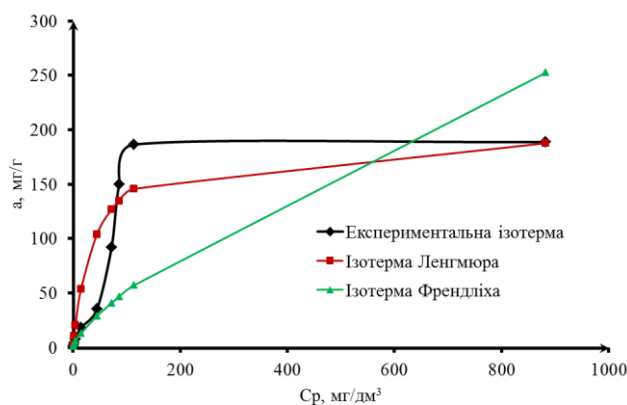
Рис. 4.8 Моделювання процесу вилучення ПАР додецилбензолсульфонат натрію (а, в, д) та лаурилсульфат натрію (б, г, е) на MCSp-7 (а, б), MCP-7 (в, г) та MCSd-4 (д, е)



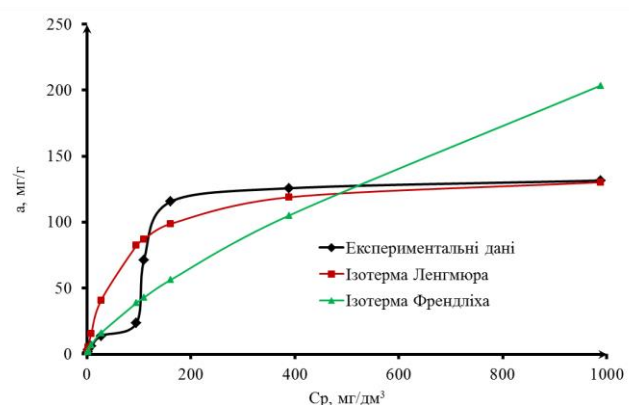
а



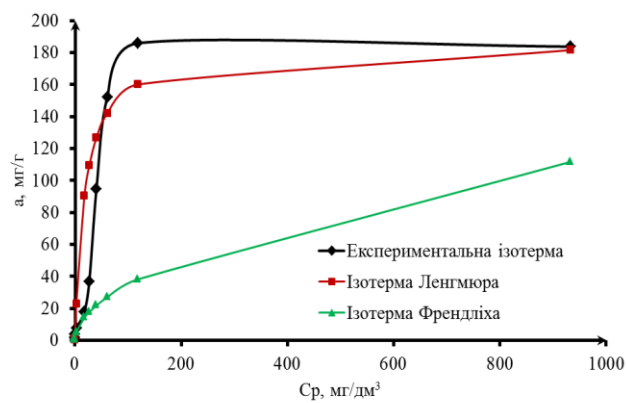
б



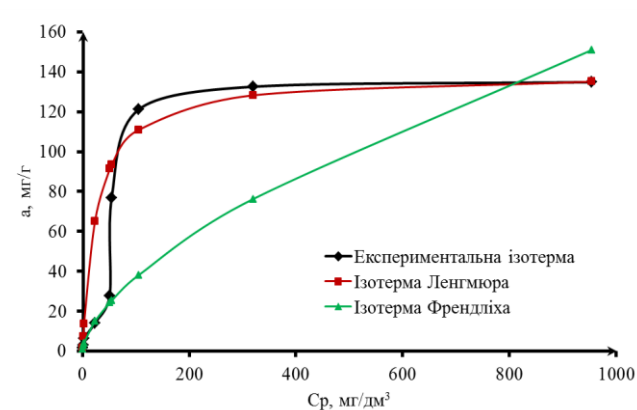
в



г



д



е

Рис. 4.9 Моделювання процесу вилучення триполіфосфату натрію (а, в, д) та гексаполіфосфату натрію (б, г, е) на MCSp-7 (а, б), MCP-7 (в, г) та MCSd-7 (д, е)

4.1.6 Термодинамічний аналіз адсорбційного вилучення полютантів на магнітних сорбентах

Результати аналізу основних термодинамічних характеристик адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на зразках МС узагальнено в таблицях 4.9, 4.10 і 4.11, відповідно.

Згідно експериментальних даних, наведених в таблиці 4.9, адсорбція барвників є в повній мірі термодинамічно сприятливою як на глинистих мінералів, так й на магнітних композиційних сорбентах в усьому досліджуваному діапазоні температур 20-70 °С. Однак, при збільшенні температури інтенсивність процесу знижується.

У випадку сорбції ПАР та поліфосфатів самочинний перебіг адсорбції на досліджуваних зразках сорбентів ($\Delta G^0 < 0$) можливий лише за нормальних умов (293 К). Значно менша інтенсивність перебігу адсорбції ПАР на нафтних глинистих мінералах порівняно з МС може бути спричинена латеральними зв'язками між молекулами ПАР та недостатньою поляризацією поверхні глин для розриву асоціатів [138]. Аналогічну особливість виявлено при вилученні поліфосфатів з водних розчинів, так як електростатичні сили взаємодії між поліфосфатами та позитивнозарядженими активними центрами МС є значно вищими порівняно з глинистими мінералами.

Значення енергії активації у всіх досліджуваних випадках менше 40 кДж/моль [159], що свідчить про фізичну природу адсорбції полютантів різного генезису на глинистих сорбентах та магнітних нанокompозитах. Крім того, згідно [160], отримані значення ΔG^0 відповідають процесу, ефективність якого визначається дифузією адсорбтиву на поверхні та в порах сорбенту.

Від'ємне значення ентальпії (таблиця 4.9, 4.10 та 4.11) вказує на те, що процес адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів на глинах та магнітних мінеральних нанокompозитах є екзотермічним. Також, у всіх досліджуваних випадках зі зростанням температури до 70 °С процес адсорбції ставав менш

сприятливим, так як значення вільної енергії Гіббса при підвищенні температури набуло більшого позитивного значення.

Таблиця 4.9

Термодинамічні характеристики сорбції органічних барвників

Барвник	T, К	ΔG^0 , Дж/моль	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)
	Малахітовий зелений			
Сапоніт	293	-1319,2	-7492,7	-21,1
	323	-687,1		
	343	-265,7		
MCSp-7	293	-4116,0	-22565,3	-63,0
	323	-2227,0		
	343	-967,7		
Палигорськіт	293	-983,6	-4682,7	-12,6
	323	-604,8		
	343	-352,3		
MCP-7	293	-3522,7	-20692,5	-58,6
	323	-1764,7		
	343	-592,7		
Спонділова глина	293	-557,9	-3473,3	-10,0
	323	-259,4		
	343	-60,4		
MCSd-4	293	-3065,4	-15153,7	-41,3
	323	-1827,7		
	343	-1002,5		
Барвник	Конго червоний			
Сапоніт	293	-529,6	-4747,1	-14,4
	323	-97,8		
	343	190,1		
MCSp-7	293	-3440,2	-18315,2	-50,8
	323	-1917,1		
	343	-901,8		
Палигорськіт	293	-376,7	-3690,8	-11,3
	323	-37,4		
	343	188,9		
MCP-7	293	-3067,8	-17421,9	-49,0
	323	-1598,1		
	343	-618,3		
Спонділова глина	293	-244,8	-2525,1	-7,8
	323	-11,4		
	343	144,3		
MCSd-4	293	-2757,4	-16195,15	-45,9
	323	-1381,6		
	343	-464,3		

Термодинамічні характеристики сорбції ПАР

ПАР	T, К	ΔG^0 , Дж/моль	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)
	Додецилбензолсульфонат натрію			
Сапоніт	293	-113,1	-2673,0	-8,7
	323	149,0		
	343	323,7		
MCSp-7	293	-2503,9	-21106,4	-63,5
	323	-599,2		
	343	670,6		
Палигорськіт	293	-415,1	-3878,0	-11,8
	323	-60,5		
	343	175,8		
MCP-7	293	-3133,9	-25271,5	-75,6
	323	-867,3		
	343	643,8		
Спонділова глина	293	-85,1	-2346,1	-7,7
	323	146,4		
	343	300,7		
MCSd-4	293	-1892,7	-19570,9	-60,3
	323	-82,7		
	343	1124,0		
ПАР	Лаурилсульфат натрію			
Сапоніт	293	-71,8	-2857,3	-9,5
	323	213,4		
	343	403,5		
MCSp-7	293	-1769,1	-19493,1	-60,5
	323	45,6		
	343	1255,4		
Палигорськіт	293	-143,8	-2896,0	-9,4
	323	138,0		
	343	325,9		
MCP-7	293	-1986,7	-20057,4	-61,7
	323	-136,4		
	343	1097,1		
Спонділова глина	293	-39,4	-2077,3	-7,0
	323	169,2		
	343	308,4		
MCSd-4	293	-1641,0	-17552,4	-54,3
	323	-11,9		
	343	1074,2		

Термодинамічні характеристики сорбції полі фосфатів

Поліфосфат	T, К	ΔG^0 , Дж/моль	ΔH^0 , Дж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)
	Триполіфосфат натрію			
Сапоніт	293	-152,6	-3157,8	-10,3
	323	155,1		
	343	360,2		
MCSp-7	293	-2394,2	-16055,3	-46,6
	323	-995,5		
	343	-63,0		
Палигорськіт	293	-161,2	-3577,8	-11,7
	323	188,7		
	343	421,9		
MCP-7	293	-2588,1	-17370,0	-50,5
	323	-1074,6		
	343	-65,6		
Спонділова глина	293	-212,4	-3275,3	-10,5
	323	101,2		
	343	310,2		
MCSd-7	293	-3867,5	-18836,3	-51,1
	323	-2334,8		
	343	-1313,1		
Поліфосфат	Гексаполіфосфат натрію			
Сапоніт	293	-172,6	-3760,8	-12,2
	323	194,8		
	343	439,8		
MCSp-7	293	-1945,2	-19123,8	-58,6
	323	-186,3		
	343	986,3		
Палигорськіт	293	-238,9	-3644,5	-11,6
	323	109,8		
	343	342,3		
MCP-7	293	-3620,7	-19246,4	-53,3
	323	-2020,8		
	343	-954,2		
Спонділова глина	293	-192,1	-3724,4	-12,1
	323	169,5		
	343	410,6		
MCSd-7	293	-2538,2	-20297,4	-60,6
	323	-719,8		
	343	492,4		

Збільшення від'ємного значення зміни ентропії за модулем щонайменше в 3 рази для МС порівняно з глинами свідчить про вищу енергію

електростатичної взаємодії магнітних нанокompatитів з полютантами різного генезису.

Отже, резюмуючи, можна стверджувати, що адсорбція полютантів різного генезису на магнітних нанокompatиційних сорбентах зумовлена вандерваальсовими та електростатичними силами взаємодії між молекулою барвника, ПАР чи поліфосфату та активними адсорбційними центрами МС. Лімітуюча стадія адсорбції, барвників, ПАР та поліфосфатів – міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомым впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії (корелюється з моделлю псевдо-другого порядку, у випадку адсорбції ПАР додатково узгоджується з дифузійною моделлю Бойда-Адамсона). Основні термодинамічні характеристики, такі як зміна енергії Гіббса, ентальпії та ентропії і енергія активації вказують на фізичну природу адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів.

Окрім того, процес сорбції органічних барвників та ПАР, вочевидь, інтенсифікується утворенням водневих зв'язків між довгими вуглецеводневими ланцюгами та поверхневими дегідратованими оксидами сорбенту. Механізм адсорбції ПАР додатково ускладнюється латеральною взаємодією між гідрофобною частиною адсорбованих йонів. Також, адсорбція аніонних барвників та ПАР супроводжується десорбцією диполів води із заміною сегментом вуглеводневого ланцюга, тобто, окрім вандерваальсової взаємодії «полярна група – сорбент», наявний зв'язок «ланцюг – сорбент». Підтвердженням цього може слугувати інтенсивніша адсорбція додецилбензолсульфонату натрію порівняно з лаурилсульфатом натрію, за рахунок вищої полярності гідрофобного ланцюга, зумовленої наявністю бензойного кільця. Гідрофобні групи ПАР при адсорбції прагнуть до звільнення від оточення диполів води шляхом утворення на поверхні сорбенту двомірних агрегатів «напівміцел» [138].

Адсорція поліфосфатів, в основному, визначається морфологією сорбенту, так як концентрування негативно заряджених молекул відбувається

на позитивно заряджених ребрах та «чешуйках» глинистих мінералів і нанорозмірному магнетиті [138].

Вагомий вплив на адсорбцію полютантів має здатність глинистих мінералів, що є в складі композитів, до набухання та наявності позитивного заряду катіонів феруму в міжжалоносилікатному просторі, що забезпечує доступність активних центрів адсорбції для аніонних молекул забруднювачів. Стадії механізму адсорбції полютантів різного генезису на МС запропоновані в Додатку Д.

4.1.7 Залежність величини адсорбції від рН забрудненої води

Залежності адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів від рН середовища за концентрацій 1 г/дм^3 , $0,5 \text{ г/дм}^3$ та 250 мгР/дм^3 , відповідно, наведено на рисунку 4.10. Дослідження впливу рН на адсорбцію було досліджено за порівняно більш високих концентрацій, що обумовлено відсутністю суттєвого впливу рН на ефективність вилучення полютантів з низькоконцентрованих реальних стічних вод. В таблиці 4.12 представлені значення рН розчинів вказаних робочих концентрацій.

Як слідує з рисунку 4.10 а, б величина адсорбції барвника катіонного типу як на нативних глинистих мінералах, так і на зразках МС більша в лужному середовищі, для барвника аніонного типу – в кислотному. Адсорбція барвників на поверхні мінеральних сорбентів зумовлена електростатичною взаємодією між поверхневими оксидними групами та функціональними групами барвників. Зниження інтенсивності адсорбційної взаємодії катіонного або аніонного барвника з негативно або позитивно зарядженими центрами сорбенту пояснюється конкуренцією з йонами H^+ та OH^- в кислому чи лужному середовищі, відповідно.

Для усіх досліджуваних зразків сорбентів при вилученні аніонних забруднювачів (аніонного барвника, ПАР та поліфосфатів) спостерігається зниження величини адсорбції при переході з кислотного середовища в лужне.

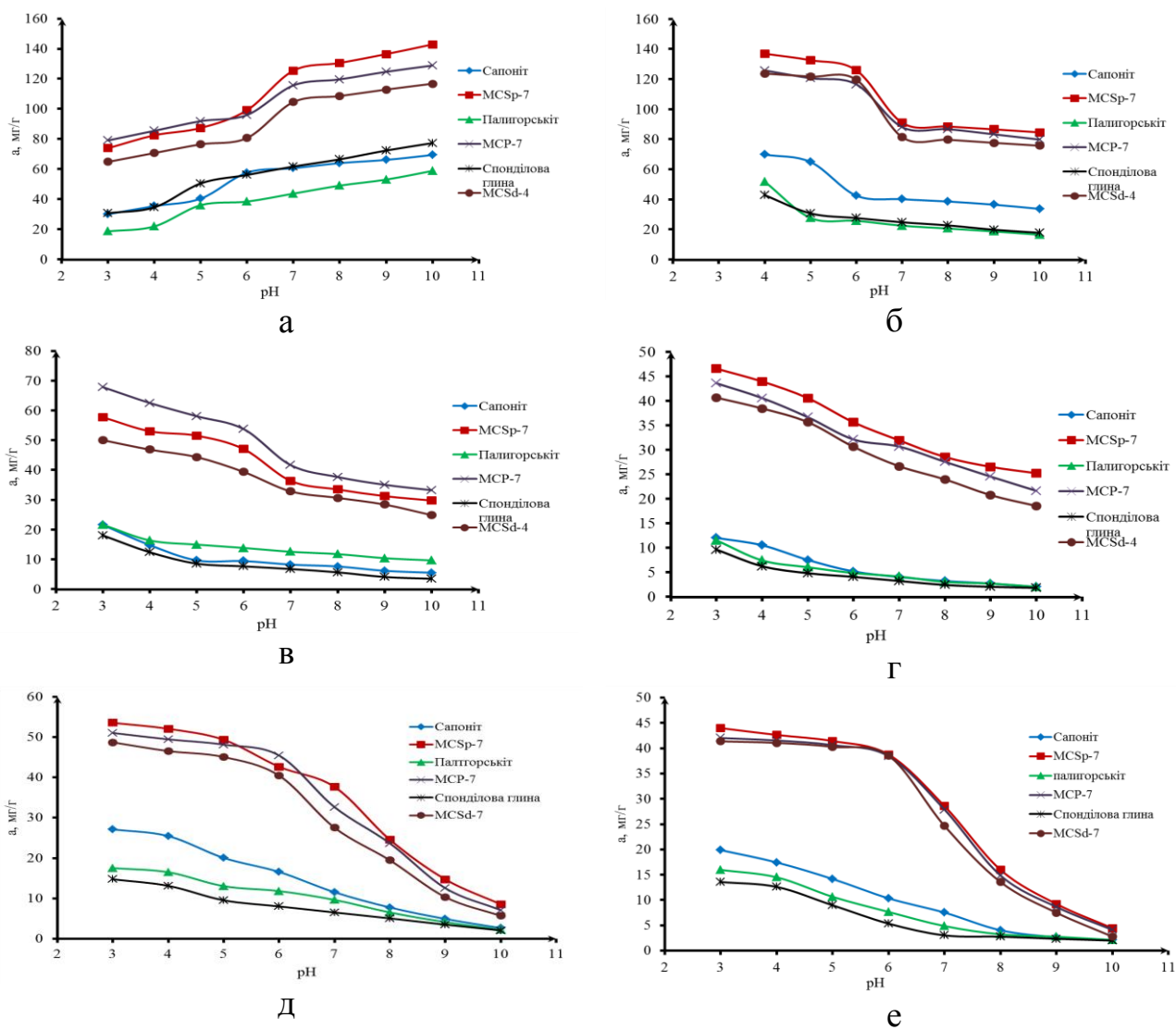


Рис. 4.10 Залежності адсорбції малахітового зеленого (а), конго червоного (б), додецилбензолсульфонат натрію (в), лаурилсульфат натрію (г), триполіфосфат натрію (д) та гексаполіфосфат натрію (е) від рН водного середовища

Таблиця 4.12

рН модельних розчинів

Полютант	Концентрація, мг/дм ³	рН
Малахітовий зелений	1000	6,34
Конго червоний	1000	6,87
Додецилбензолсульфонат натрію	500	7,29
Лаурилсульфат натрію	500	6,49
Триполіфосфат натрію	250 мгР/дм ³	8,04
Гексаполіфосфат натрію	250 мгР/дм ³	7,13

З рисунку 4.10 видно, що в області ТНЗ наявне різке зниження адсорбції. Інтенсивна адсорбція аніонних забруднювачів в області кислотного рН (нижче ТНЗ) пояснюється електростатичною взаємодією їх негативно заряджених молекул з позитивно зарядженими сорбційними центрами поверхні сорбційних матеріалів. При рН вище ТНЗ, тобто в лужному середовищі, внаслідок зміни заряду з позитивного на негативний та наявності електростатичного відштовхування, зумовленого наявністю йонів OH^- в лужному середовищі, адсорбція поліюантів аніонного типу значно знижується. Адсорбція в лужному середовищі, вочевидь, забезпечується вандерваасові силами взаємодії адсорбент-адсорбат та утворенням водневих зв'язків.

На кривих залежності адсорбції аніонних ПАР (рисунк 4.10 в, г) наявний, порівняно з рештою аніонних поліюантів (рисунк 4.10), менш різкий спад адсорбції в лужному середовищі. Даний факт пояснюється ускладненням механізму адсорбції за рахунок дифільної природи молекул ПАР і, як наслідок, можливості утворення на поверхні частинок сорбенту «напівміцел».

Більш різке зниження інтенсивності адсорбційного вилучення додецилбензолсульфонату натрію порівняно з лаурилсульфатом натрію в лужному середовищі може бути обумовлено більшим ступенем дисоціації молекули, оскільки значення рН вихідного розчину виявилось вищим, (таблиця 4.12) та відбувається більша поляризація вуглеводневого ланцюга за рахунок наявності бензойного кільця, що спричиняє вагомий внесок в сили електростатичної взаємодії ПАР та МС.

Хід кривих адсорбції поліфосфатів на магнітних наноконпозиційних сорбентах відрізняється наявністю різкого спаду при рН вище ТНЗ (рисунк 4.10 д, е). Слід відзначити, що для зразків МС на основі різних глинистих мінералів виявлено ідентичний хід кривих адсорбції поліфосфатів. Незначна відмінність величин адсорбції у випадку триполіфосфат натрію може бути пояснена більшим ступенем дисоціації у порівнянні з гексаполіфосфатом (таблиця 4.12). Отже, даний факт додатково підтверджує, що адсорбція

поліфосфатів відбувається переважно на активних центрах, представлених стабілізованими частинками нанорозмірного магнетиту.

4.2 Оптимізація складу магнітних композиційних сорбентів

Рациональний склад (а саме, вміст магнетиту) сорбенту обирали на прикладі композиційних сорбентів на основі сапоніту MCSp за наступними критеріями ефективності: максимальна сорбційна ємність (на прикладі барвника Конго червоно, ПАР лаурилсульфату натрію, триполіфосфату натрію), концентрація завислих частинок після процесу сорбції, собівартість процесу (таблиця 4.13).

Таблиця 4.13

Значення критеріїв ефективності використання MCSp

Сорбент	Максимальна сорбційна ємність, Q_{\max} , мг/г			Концентрація завислих частинок (10 хв магнітної сепарації MCSp), C , мг/дм ³	Собівартість, B , грн./кг
	Конго червоний	Лаурилсульфат натрію	Триполіфосфат натрію		
Сапоніт	30,73	5,19	15,86	520,4	1,70
MCSp-2	73,23	18,67	166,20	167,1	4,23
MCSp-4	127,11	25,77	181,97	73,2	6,55
MCSp-7	179,57	35,69	191,24	22,7	10,09
MCSp-10	146,97	24,96	171,46	0,02	13,64

Адсорбційне очищення MCSp становить багатокритеріальну задачу оптимізації, розв'язок якої має задовольняти три критерії ефективності. Основою концепцією, що використовується при багатокритеріальній оптимізації, є концепція не домінуючих точок в просторі розв'язків і в критеріальному просторі (множині Парето) [161].

В загальному випадку задачу багатокритеріальної оптимізації по p критеріях якості f_1, f_2, \dots, f_p набуває вигляду:

$$S(X) = \{f_1(X); f_2(X); \dots; f_p(X)\} \rightarrow \min_{X \in G}, \quad (4.1)$$

де X – вектор змінних; $f_i(X)$, $i=1 \dots p$ – окремий критерій оптимальності; G – область припустимих значень розв'язків (від 0 % до 10 % Fe_3O_4 включно).

Задача багатокритеріальної оптимізації може бути перетворена на задачу однокритеріальної оптимізації шляхом згортки окремих критеріїв оптимальності. При цьому узагальнений критерій оптимальності розраховують за формулою:

$$S(X) = w_1 \cdot f_1(X) + w_2 \cdot f_2(X) + \dots + w_p \cdot f_p(X) \quad (4.2)$$

де w_i – вагові коефіцієнти, що відповідають умовам:

$$\sum_{i=1}^p w_i = 1; w_i > 0, i = \overline{1 \dots p}. \quad (4.3)$$

При адитивному способі згортки та різних варіаціях вагових коефіцієнтів ($w_1 - Q_{\max}$, мг/г, $w_2 - C$, мг/дм³, $w_3 - B$, грн./кг) мінімальне значення критерію оптимальності відповідає 7 %-ому вмісту Fe_3O_4 в складі сорбенту (таблиця 4.14), за винятком випадку максимальної значущості коефіцієнту w_3 , що зумовлено збільшенням собівартості глини внаслідок модифікування її магнетитом.

Таблиця 4.14

Значення критерію оптимальності

Сорбент $w_1:w_2:w_3$	Критерій оптимальності, $S(X)$			
	1/3:1/3:1/3	0,8:0,1:0,1	0,1:0,8:0,1	0,1:0,1:0,8
Конго червоний				
Сапоніт	0,6667	0,9000	0,9000	0,2000
MCSp-2	0,4158	0,6249	0,3495	0,2731
MCSp-4	0,2998	0,3366	0,1884	0,3743
MCSp-7	0,2488	0,0746	0,1051	0,5665
MCSp-10	0,4063	0,2752	0,1219	0,8219
Лаурилсульфат натрію				
Сапоніт	0,6667	0,9000	0,9000	0,2000
MCSp-2	0,3637	0,4997	0,3339	0,2574
MCSp-4	0,2907	0,3149	0,1856	0,3715
MCSp-7	0,2488	0,0746	0,1051	0,5665
MCSp-10	0,4506	0,3815	0,1352	0,8352
Триполіфосфат натрію				
Сапоніт	0,6667	0,9000	0,9000	0,2000
MCSp-2	0,3601	0,4837	0,3402	0,2564
MCSp-4	0,2792	0,2863	0,1832	0,3681
MCSp-7	0,2489	0,0747	0,1054	0,5665
MCSp-10	0,4572	0,3973	0,1372	0,8372

Вибір оптимального складу магнітного наноконпозиційного сорбенту також було здійснено способом побудови узагальненого критерію за функцією бажаності Харрінгтона. В основі побудови цієї узагальненої функції полягає ідея перетворення натуральних значень окремих критеріїв у безрозмірну шкалу бажаності або переваги. Призначення шкали – встановлення відповідності суб'єктивних оцінок деяким числовим відміткам єдиної шкали бажаності (таблиця 4.15).

Таблиця 4.15

Узагальнені значення функції бажаності Харрінгтон (D)

Сорбент	Оцінки на шкалі бажаності	D			Бажаність
		Конго червоний	Лаурилсульфат натрію	Триполіфосфат натрію	
Сапоніт	0,37 – 0,20	0,3174	0,3174	0,3174	Погано
MCSp-2	0,63 – 0,37	0,5721	0,6204	0,6243	Задовільно
MCSp-4	0,80 – 0,63	0,6614	0,6666	0,6729	Добре
MCSp-7	0,80 – 0,63	0,6353	0,6353	0,6353	Добре
MCSp-10	0,63 – 0,37	0,4840	0,4677	0,4649	Задовільно

Перерахунок окремого показника якості у функцію d_u бажаності виконується по формулі:

$$d_u = \exp[-\exp(-y')], \quad (4.4)$$

де y' – кодовані значення окремого критерію оптимальності, які обчислюються за формулою:

$$y' = b_0 + b_1 y, \quad (4.5)$$

де y – натуральне значення показника якості, а коефіцієнти b_0 і b_1 знаходять, розв'язавши систему рівнянь:

$$\begin{cases} b_0 + y_i^{(0,8)} b_1 = 1,5 \\ b_0 + y_i^{(0,2)} b_1 = -0,476 \end{cases}, \quad (4.6)$$

де $y_i^{(0,8)}$ і $y_i^{(0,2)}$ – значення показника якості, що відповідають значенням функції бажаності, відповідно 0,8 і 0,2.

Узагальнена функція бажаності D за формулою Харрінгтона – це середнє геометричне окремих бажаностей:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{u=1}^n d_u} . \quad (4.7)$$

Отже, в результаті розв’язку оптимізаційної задачі за згортою критеріїв встановлено, що Парето-оптимальна точка відповідає складу зразку сорбенту MCSp-7. Значення узагальненого критерію за функцією бажаності Харрінгтона стверджують, що найбільш доцільним є синтез МС з вмістом магнетиту 4-7 %.

4.3 Математичне моделювання статички та динаміки адсорбційного очищення стічних вод

Адсорбційне вилучення забруднювачів є оборотним процесом, і стан рівноваги адсорбції встановлюється відповідно до закону діючих мас. Обмінна адсорбція компонента A описується рівнянням:

$$A + (B) \leftrightarrow (A) + B . \quad (4.8)$$

У стані рівноваги швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції [162]:

$$k_1 \cdot C_A \cdot \theta_B = k_2 \cdot \theta_A \cdot C_B , \quad (4.9)$$

або

$$k_1 \cdot C_A \cdot (1 - \theta_A) = k_2 \cdot \theta_A \cdot (1 - C_A) , \quad (4.10)$$

звідки

$$\theta_A = \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2 + k_1 \cdot C_A} = \frac{k \cdot C_A}{1 + (k - 1) \cdot C_A} , \quad (4.11)$$

де θ_A – частка поверхні, яка містить адсорбовані молекули A :

$$\theta_A = Q_A / Q_o , \quad (4.12)$$

де Q_A – величина адсорбції, мг/г; Q_o – максимальна адсорбція або статична адсорбційна ємність, мг/г; C_A – концентрація вещества A , мг/м³; k – константа рівноваги $k = k_1 / k_2$.

Динаміка процесу сорбції в умовах відносного і спрямованого руху фаз може бути описана за допомогою моделі динаміки рівноважної ізотермічної адсорбції [162]. При побудові математичної моделі адсорбера, що працює в рівноважних умовах, вважається, що при протіканні через шар сорбенту розчину поллютанту, який поглинається на будь-якому як завгодно малому шарі, рівновага сорбції досягається миттєво. Це дозволяє не враховувати швидкості перенесення речовини в розчині, оскільки концентрації в розчині і на поверхні частинки сорбенту рівні.

Математичною моделлю роботи адсорбера, що працює в рівноважних умовах, є система рівнянь, що складається з рівнянь матеріального балансу і статистики адсорбції. Рівнянням статистики є рівняння (5.11), а рівняння матеріального балансу в безрозмірній формі має вигляд [162]:

$$\frac{\partial C(Z,t)}{\partial t} + V_{wave}(C) \frac{\partial C(Z,t)}{\partial Z} = 0, \quad (4.13)$$

де в рівняннях (4.13) і (4.14): p – об'ємна частка води (порозність сорбенту); Z – незалежна змінна – координата в безрозмірній і відносній формі $Z = z/L$; z – напрям осі адсорбера; t – незалежна змінна – час в безрозмірній формі $t = \tau \cdot w/L$; L – висота завантаження адсорбенту, м; w – швидкість руху розчину поллютанту у вільному перерізі адсорбера, м/год; τ – час роботи адсорбера в межрегенераційній період, год;

Розрахунок хвильової швидкості V_{wave} здійснюється відповідно до рівняння, в якому врахована перша похідна від рівняння (4.14):

$$V_{wave}(Z,k) = \frac{Rat}{\frac{k}{[1 + C(Z) \cdot (k - 1)]^2} + p \cdot Rat}, \quad (4.14)$$

де Rat – безрозмірне розподільче співвідношення:

$$Rat = \frac{c_0}{q_0}. \quad (4.15)$$

Граничними умовами системи будуть [160]:

– концентрація забруднювачів в розчині до контакту з шаром:

$$c(0, c) = c_0; \quad (4.16)$$

– концентрація поллютантів в сорбенті до початку адсорбції:

$$q(z, 0) = 0. \quad (4.17)$$

Перша рівність означає, що над шаром сорбенту $z = 0$ в будь-який момент часу τ знаходиться розчин з постійною концентрацією c_0 . Друга – на те, що в початковий момент часу ($\tau=0$) на будь-якій висоті шару сорбенту z концентрація поллютанту, що поглинається дорівнює нулю.

У відповідності зі зробленими припущеннями, процес динаміки адсорбції описується системою двох рівнянь, і математична модель роботи адсорбера містить диференціальне рівняння (4.13) і рівняння ізотерми адсорбції (4.11). Звідси проблема розрахунку адсорбера умовно розбивається на завдання опису статистики (рівноваги) і моделювання динаміки процесу адсорбції. Ізотерми адсорбції характеризує роботу адсорбера в статичних умовах. Видалення забруднювачів з водних середовищ реалізується при опуклій ізотермі, регенерація сорбенту – в умовах увігнутою ізотерми. Залежно від виду ізотерми – опукла або увігнута – спостерігають «обривний» або «розмитий» фронт концентрацій, відповідно. Динамічна модель враховує той факт, що при проходженні розчину через завантаження сорбенту різні концентраційні точки будуть рухатися з різними швидкостями [162].

Для дослідження динаміки процесу сорбції забруднювачів різного генезису з води використовували модельні розчини барвника – малахітового зеленого, ПАР – додецілбензенсульфонату натрію і триполіфосфату натрію концентрацією 10 г/м^3 , що відповідає концентрації забруднювачів в реальних стічних водах. Математичне моделювання процесу адсорбційного очищення проведено на прикладі MCSp-7, оскільки композиційний сорбент серед досліджуваних зразків сорбентів володів найбільшою сорбційною ємністю. Математичне моделювання виконувалося в середовищі Excel і Mathcad з урахуванням вихідних даних, наведених у таблиці 4.16.

При моделюванні процесу в статичному режимі розраховані константи адсорбції малахітового зеленого ($k_{МЗ}$), додецілбензенсульфонату натрію ($k_{ДБС}$) і

триполіфосфату натрію ($k_{\text{ТПФ}}$). Математичні моделі статистики сорбції забруднювачів на магнітному композиті в безрозмірній формі представлені у вигляді рівностей:

$$\theta_A = \frac{2,714 \cdot C_{A(MЗ)}}{1 + (2,714 - 1) \cdot C_{A(MЗ)}}. \quad (4.18)$$

$$\theta_A = \frac{3,968 \cdot C_{A(ДБС)}}{1 + (3,968 - 1) \cdot C_{A(ДБС)}}. \quad (4.19)$$

$$\theta_A = \frac{1,426 \cdot C_{A(ТПФ)}}{1 + (1,426 - 1) \cdot C_{A(ТПФ)}}. \quad (4.20)$$

З фізичної точки зору моделлю динаміки є рівняння руху концентраційних точок фронту, яке дозволяє розрахувати розподіл поглинання поллютанту уздовж шару сорбенту для різних моментів часу.

Таблиця 4.16

Параметри адсорбційного очищення

Параметр	Поллютанти		
	Малахітовий зелений	Додецилбензен-сульфонат натрію	Триполіфосфат натрію
Порозність MCSp-7	0,566	0,566	0,566
Концентрація C_0 , г/м ³	10	10	10
Сорбційна ємність сорбенту q_0 , г/г	0,347	0,036	0,191
Лінійна швидкість води w , м/год	33,3	3,5	4,7
Висота шару сорбенту L , м	6	6	6
Час роботи сорбенту між регенераціями τ , год	720	720	720
Розподільче співвідношення, R_{at}	0,000026	0,000238	0,000191

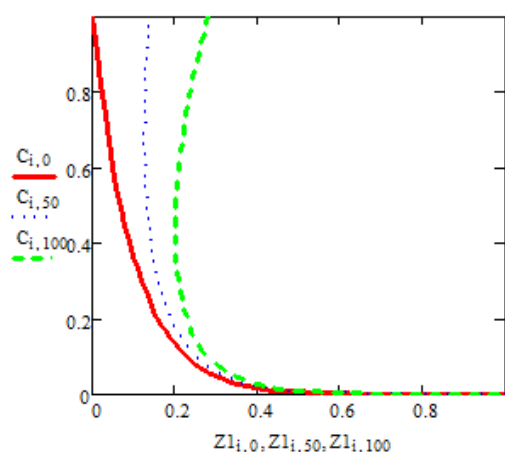
У пакеті Mathcad побудовано дво- і тривимірні (просторово-часові) залежно концентрації малахітового зеленого (рисунки 4.11 а, б), додецилбензенсульфата натрію (рисунки 4.12 а, б) і триполіфосфату натрію (рисунки 4.13 а, б) уздовж осі адсорбера, які є графічним представленням

математичної моделі динаміки сорбції. Цифри 0, 50, 100 відповідають моментам безрозмірного часу t .

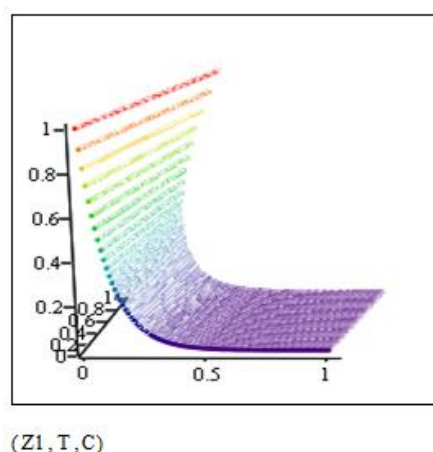
Для опуклих ізотерм адсорбції (рисунок 4.4, 4.5 і 4.6) забруднювачів різного генезису спостерігається «обривний» фронт (обмеження фронту адсорбції) – фронт такої гіпотетичної форми, при якій концентрація речовин в розчині стрибкоподібно змінюється з $c = c_0$ ($C = 1$) до $c \approx 0$ ($C \approx 0$) (рисунок 4.11, 4.12 і 4.13). Зі збільшенням константи k спостерігається утиск фронту адсорбції в більший мірі. Таким чином, після закінчення формування обривного фронту концентрацій, точка, що відповідає максимальній концентрації розчину, буде рухатися протягом всього часу роботи адсорбера з постійною швидкістю. Ця швидкість і буде швидкістю руху всього концентраційного фронту [162].

Розрахунки за вихідними даними (таблиця 4.16) і запропонованою математичною моделлю свідчать про можливість якісної повної очистки води від барвників в межах координати $Z_{\max} = 1$ (висота завантаження сорбенту MCSp-7 $L = 6$ м) при $k_{\text{МЗ}} = 2,714$. Математична модель процесу адсорбції додецілбензенсульфонату натрію (рисунок 4.12) свідчить про високу ефективність вилучення забруднювача з модельного розчину стічних вод, так як при $k_{\text{ДБС}} = 3,968$ крива при $t = 100$ не перетинає $Z = 1$. На двовимірному графіку математичної моделі процесу вилучення триполіфосфату натрію (рисунок 4.13) видно, що при $k_{\text{ТПФ}} = 1,425$ криві при $t = 50$ і $t = 100$ не перетинають $Z = 1$, тобто при заданих параметрах адсорбера, часу і режимах фільтрації необхідна ступінь очищення води досягається. По заданим вихідними даними зі збільшенням k ймовірність якісної очистки води зростає: концентрація на виході близька до 0, при $t = 100$ досягається в рамках $Z \leq 1$.

Якісне очищення більш концентрованих стічних вод можна забезпечити, варіюючи технологічними і конструкційними параметрами адсорбера, зокрема, при зменшенні міжрегенераційного періоду в експлуатаційних умовах або збільшенні висоти шару адсорбенту.

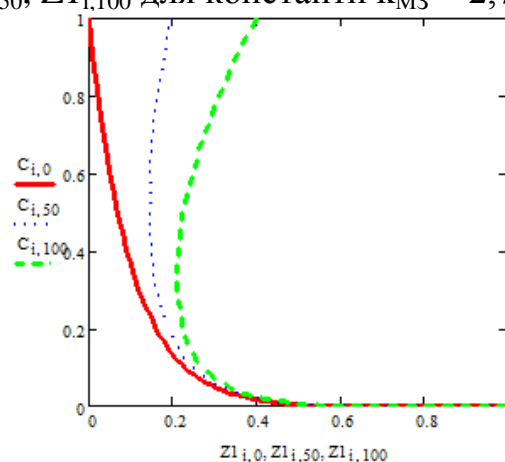


а

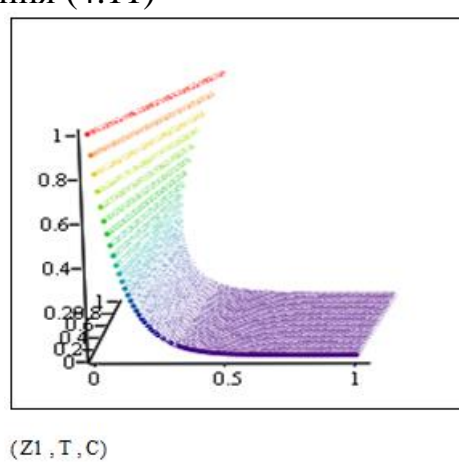


б

Рис. 4.11 Двовимірна (а) и тривимірна (б) залежності концентрацій барвника малахітового зеленого вздовж осі адсорбера $C_{i,0}$, $C_{i,50}$, $C_{i,100}$ от $Z_{1,0}$, $Z_{1,50}$, $Z_{1,100}$ для константи $k_{МЗ} = 2,714$ – рівняння (4.11)

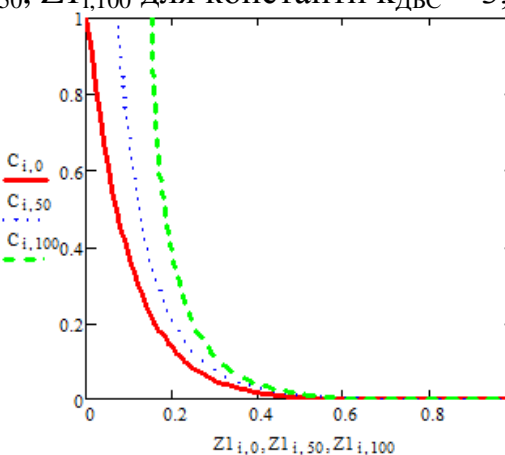


а

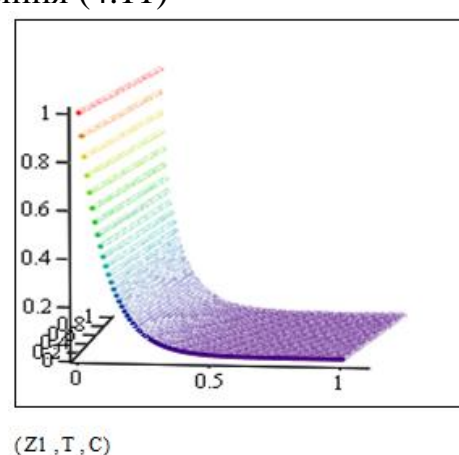


б

Рис. 4.12 Двовимірна (а) и тривимірна (б) залежності концентрацій ПАР додецилбензенсульфонату натрію вздовж осі адсорбера $C_{i,0}$, $C_{i,50}$, $C_{i,100}$ от $Z_{1,0}$, $Z_{1,50}$, $Z_{1,100}$ для константи $k_{ДБС} = 3,968$ – рівняння (4.11)



а



б

Рис. 4.13 Двовимірна (а) и тривимірна (б) залежності концентрацій триполіфосфату натрію вздовж осі адсорбера $C_{i,0}$, $C_{i,50}$, $C_{i,100}$ от $Z_{1,0}$, $Z_{1,50}$, $Z_{1,100}$ для константи $k_{ТПФ} = 1,426$ – рівняння (4.11)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Базуючись на проведених дослідженнях адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів, аналізі моделей кінетики та адсорбції і математичному моделюванні статички та динаміки адсорбційного очищення на МС можна зробити наступні висновки:

– Оскільки коефіцієнт детермінації для моделі псевдо-другого порядку у всіх випадках виявився $R^2 \sim 1$, то дана математична модель найбільш достовірно описує процес адсорбції полютантів різного генезису на магнітних наноконпозиційних сорбентах на мінеральній основі. Лімітуюча стадія адсорбції, барвників, ПАР та поліфосфатів – міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії. Додатково виявлено, що кінетику адсорбції ПАР вдало описує й дифузійна модель Бойда-Адамсона. Це дозволяє припустити, що на адсорбцію ПАР також впливає дифузія в середині пористої структури МС.

– Математичне моделювання адсорбції полютантів різного генезису на МС та нативних глинах з використанням моделей Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радущкевича показало, що адсорбція катіонного типу (на прикладі барвника) достовірно описується рівнянням адсорбції Ленгмюра ($R^2 \approx 1$), вилучення аніонних забруднювачів (ПАР та барвника) відбувається відповідно до моделей адсорбції Ленгмюра та Тьомкіна ($R^2 > 0,9$), а адсорбція поліфосфатів найбільш коректно узгоджується за моделями ізотерм Ленгмюра та Френдліха ($R^2 > 0,9$).

– Встановлено, що при переході з кислотного середовища в лужне для всіх досліджуваних зразків сорбентів характерне зменшення величини адсорбції аніонних забруднювачів (аніонного барвника, ПАР та поліфосфатів) та збільшення для катіонних (катіонний барвник), що зумовлено зміною заряду адсорбційної поверхні.

– Розраховані термодинамічні характеристики ΔG^0 та ΔH^0 свідчать про фізичну природу взаємодії полютантів різного генезису з наноконпозиційними

сорбентами та екзотермічність адсорбції. Крім того, отримані значення відповідають процесу, ефективність якого визначається дифузією адсорбтиву на поверхні та в порах сорбенту. Збільшення від'ємного значення зміни ентропії (ΔS^0) за модулем щонайменше в 2 рази для МС порівняно з глинами підтвердило вищу енергію електростатичної взаємодії магнітних нанокompatитів з політантами різного генезису.

– Виявлено синергетичний ефект, який пов'язаний з наступними факторами: 1. Утворенням великої кількості активних адсорбційних центрів на поверхні пор глин внаслідок стабілізації нанорозмірного магнетиту Fe_3O_4 на мінеральній матриці; 2. Розвитком мезопористої структури сорбенту з середнім діаметром мезопор ~ 4 нм, який є співмірним з розміром молекул політантів. Для кожного типу політантів запропоновано механізм адсорбції, що в загальному випадку забезпечується синергетичною дією складових МС: основи глинистого мінералу та стабілізованого нанорозмірного оксиду феруму.

– Методом Паретто-оптимальної точки та за функцією бажаності Харрінгтона встановлено, що раціональна кількість магнітного нанорозмірного модифікатору у складі МС становить 4-7 %. Запропоновано математичну модель статичної та динамічної роботи адсорбера, що включає можливість варіювання технологічними та конструкційними параметрами процесу очищення СВ на МС.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters*. 2016. № 11:161. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
2. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*. 2016.

- № 2. С. 1–9. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).
3. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical bulletin*. 2016. № 5(12). С. 515–523. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, аналіз експериментальних даних та підготовка статті).
4. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции поллютантов различного генезиса магнитным наноккомпозитом. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение*. 2017. № 2017/4(112). С. 22–27. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
5. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітокерованием сорбентом на основі сапоніту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 8-11 жовтня 2014 р. К., 2014. С. 120–122.
6. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies: materials of II Ukrainian-Polish scientific conference*, с. Kiev, 2-4 december 2015 year. Kyiv, 2015. P. 56.
7. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *WaterLand-2016: materials of 1-st International scientific conference*, с. Kaunas, 6-12 june 2016 year. Kaunas, 2016. P. 25.
8. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Створення магнітних сорбентів на мінеральній основі для очищення стічних вод від органічних поллютантів. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 175–176.

9. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nanotechnologies: materials of 4th International Conference*, c. Tbilisi, 24-27 october 2016 year. Tbilisi, 2016. P. 138.
10. Макарчук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции анионного ПАВ магнитным нанокомпозитом. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф., м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 24–26.*

РОЗДІЛ 5 ВИЛУЧЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МАГНІТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ МАГНІТНОЮ СЕПЕРАЦІЄЮ, ЇХ РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ

5.1 Магнітна сепарація відпрацьованих сорбентів

Технології, що базуються на безпосередньому застосуванні магнітних рідин, дисперсій феромагнітних оксидів та магнітних композиційних матеріалів не забезпечені методами дослідження процесу їх магнітної сепарації, які б базувались на теоретичних обґрунтуваннях та розрахунках, адаптованих для обробки експериментальних даних. Процеси очищення води, змащувальних, охолоджувальних та інших технічних рідин вимагають використання спеціального апаратурного забезпечення (магнітні відстійники, фільтри, сепаратори, гідроциклони), конструктивні та експлуатаційні характеристики яких повинні бути розраховані за чітким алгоритмом. Отже, в даному підрозділі приведені результати дослідження процесу магнітної сепарації магнітних наноконпозиційних сорбентів та запропоновано конструкцію магнітного відстійника для ефективного вилучення відпрацьованих магнітних сорбентів.

5.1.1 Кінетика седиментації відпрацьованих сорбентів

Залежності концентрації завислих речовин від тривалості магнітної сепарації суспензії сапоніту, палигорськиту, спонділової глини та МС на їх основі представлені в таблицях 5.1, 5.2 і 5.3, відповідно. Як можна бачити з рисунків, більшому вмісту магнітної модифікуючої речовини в наноконPOSITІ глина/ Fe_3O_4 відповідає більша швидкість осадження та менша залишкова концентрація завислих речовин.

Відповідно до Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення від 12.10.2011, допустиме значення показника завислих речовин становить 300 мг/дм^3 . При застосуванні усіх досліджуваних магнітних

композитів даний показник досягається за перші 5 хв магнітної сепарації. У випадку використання нативних глинистих мінералів відстоювання суспензії води, що підлягає очищенню, триває 3 години.

Слід зазначити, що показник мутності, прийнятний для питної води (0,5-1,5 мг/дм³), згідно з ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» і ДСанПІН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», досягається при очищенні стічних вод МС на основі сапоніту та палигорськиту з вмістом Fe₃O₄ 7 % і 10 % за 30 хв і 10 хв, відповідно. Магнітні композити на основі спонділової глини відділяються від водного середовища повільніше: каламутність води доведена до відповідності нормативу для питної води при використанні MCSd-7 за 60 хв, MCSd-10 – за 30 хв. Це, на наш погляд, пояснюється меншою густиною глинистої основи композиту (таблиця 2.1).

В таблицях 5.4, 5.5 та 5.6 наведено розподіл частинок за радіусом сорбенту, визначений за п. 2.10, при тривалості осадження 3 години.

Таблиця 5.1

Магнітна сепарація МС на основі сапоніту

Час, хв	0	5	10	30	60	90	120	150	180
	С, мг/дм ³								
Сорбент	Дворядний магнітний модуль								
Сапоніт	2000,0	558,8	515,4	387,7	327,1	310,4	301,0	297,7	288,8
MCSp-2	2000,0	224,9	171,0	106,6	54,3	39,8	33,2	27,7	26,6
MCSp-4	2000,0	138,2	73,2	32,7	22,1	12,1	8,8	8,2	6,6
MCSp-7	2000,0	51,6	36,6	19,9	18,2	6,3	4,3	2,7	0,4
MCSp-10	2000,0	37,67	6,56	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль								
Сапоніт	2000,0	553,8	520,4	405,4	352,1	314,9	303,1	293,8	275,4
MCSp-2	2000,0	212,1	167,1	95,4	48,2	32,1	23,2	20,4	9,3
MCSp-4	2000,0	121,6	38,8	17,7	14,3	6,0	3,2	≤0,02	≤0,02
MCSp-7	2000,0	32,7	22,7	1,0	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
MCSp-10	2000,0	16,6	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02

Згідно з отриманими значеннями лінійної швидкості, розрахованої за законом Стокса (формула 2.34, пункт 2.9, глава 2), осадження МС з вмістом магнетиту 2-10%

на основі сапоніту, палигорськиту та спонділової глини (Додаток Е, рисунок Е.1 а, Е.2 а, Е.3 а) інтенсивніше реалізується в магнітному модулі, для якого характерний розподіл індукції магнітного поля за градієнтом (Додаток Е, рисунки Е.1 б, Е.2 б, та Е.3 б). Така тенденція зберігається протягом трьох годин магнітної сепарації. Дане явище зумовлено полідисперсністю часток сорбенту (в середньому розмір часток МС становить від 2 до 400 нм).

Таблиця 5.2

Магнітна сепарація МС на основі палигорськиту

Час, хв	0	5	10	30	60	90	120	150	180
	С, мг/дм ³								
Сорбент	Дворядний магнітний модуль								
Палигорськіт	2000,0	701,6	528,2	404,3	334,9	292,7	282,7	276,0	268,8
МСР-2	2000,0	225,4	198,8	141,0	77,1	39,3	32,1	21,6	18,2
МСР-4	2000,0	203,8	146,0	73,8	33,8	22,1	9,3	6,6	4,9
МСР-7	2000,0	68,2	32,1	19,9	10,4	7,1	≤0,02	≤0,02	≤0,02
МСР-10	2000,0	42,7	24,3	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль								
Палигорськіт	2000,0	692,7	508,8	418,2	351,6	318,8	287,1	281,0	270,4
МСР-2	2000,0	209,3	184,9	128,2	71,6	28,2	24,3	22,7	16,0
МСР-4	2000,0	186,6	118,8	49,3	21,6	16,0	7,1	3,8	1,6
МСР-7	2000,0	26,6	18,8	0,6	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
МСР-10	2000,0	14,3	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02

З іншого боку – це різниця в розмірі часток магнітного наномодифікатору, що в нано-масштабі відіграє важливу роль, оскільки вимагає прикладення зовнішнього магнітного поля певної напруженості для подолання сил гідростатичного опору водного середовища. Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу МС (табл. 3.9) та аналізу основних магнітних характеристик (таблиця 3.18), при збільшенні вмісту наномагнетиту у складі мінеральної матриці глини від 2 % до 10 % відбувається збільшення розмірів кристалітів Fe₃O₄ в середньому на 2 нм. При цьому спостерігається зростання намагніченості МС на 1-4 А·м²/кг (таблиця 3.18).

Таблиця 5.3

Магнітна сепарація МС на основі спонділової глини

Час, хв	0	5	10	30	60	90	120	150	180
	C, мг/дм ³								
Сорбент	Дворядний магнітний модуль								
Спонді-лова глина	2000,0	713,8	605,4	526,0	464,9	389,3	339,9	322,1	316,0
MCSd-2	2000,0	264,3	179,9	141,0	81,0	57,7	40,4	32,7	22,1
MCSd-4	2000,0	138,2	65,4	45,4	28,2	15,4	9,3	6,0	3,8
MCSd-7	2000,0	60,4	40,4	28,8	18,8	12,7	4,9	≤0,02	≤0,02
MCSd-10	2000,0	43,2	19,9	1,64	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль								
Спонді-лова глина	2000,0	719,9	573,8	523,2	467,1	404,3	331,0	313,2	304,9
MCSd-2	2000,0	234,3	159,3	113,2	71,0	44,9	34,9	28,2	20,4
MCSd-4	2000,0	116,6	43,2	37,1	23,8	11,7	7,1	4,3	1,6
MCSd-7	2000,0	31,6	23,2	11,0	0,9	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02
MCSd-10	2000,0	21,0	1,56	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02	≤0,02

Таблиця 5.4

Розподіл частинок за радіусом при сепарації МС на основі сапоніту

Час, хв	5	10	30	60	90	120	150	180
	R, нм							
Сорбент	Дворядний магнітний модуль							
Сапоніт	375,9	368,0	362,2	354,6	346,6	344,0	338,7	326,0
MCSp-2	367,1	333,5	302,8	266,4	215,1	183,1	155,7	134,2
MCSp-4	354,4	339,2	300,3	267,5	227,2	156,9	126,6	109,0
MCSp-7	322,0	287,0	260,0	205,4	162,0	107,9	45,7	13,4
MCSp-10	239,5	220,3	167,9	134,1	60,1	35,7	22,9	4,6
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль							
Сапоніт	376,6	365,7	354,6	341,9	335,8	334,2	326,1	325,6
MCSp-2	281,8	230,7	222,2	183,7	156,8	143,7	130,0	109,1
MCSp-4	248,3	210,2	187,5	179,3	159,8	130,0	101,0	70,0
MCSp-7	204,1	176,6	134,2	119,0	102,0	80,4	35,1	5,9
MCSp-10	179,2	149,1	111,2	99,6	61,4	36,6	18,7	3,1

Таблиця 5.5

Розподіл частинок за радіусом при сепарації МС на основі палигорськиту

Час, хв	5	10	30	60	90	120	150	180
	R, нм							
Сорбент	Дворядний магнітний модуль							
Палигорськіт	374,3	361,2	334,3	331,9	315,6	311,2	300,1	298,7
МСР-2	361,6	331,4	297,4	250,2	203,9	175,0	149,4	131,1
МСР-4	352,3	333,8	293,5	261,2	221,0	151,6	124,9	111,3
МСР-7	314,4	289,1	242,9	209,2	160,4	103,2	41,8	11,2
МСР-10	233,2	228,8	168,1	130,0	56,5	37,0	25,9	3,8
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль							
Палигорськіт	373,8	360,2	334,8	325,1	319,7	311,2	302,1	297,0
МСР-2	276,6	227,0	223,8	177,6	155,1	148,6	135,8	103,3
МСР-4	239,5	204,3	181,9	175,1	154,5	127,8	127,8	67,8
МСР-7	195,5	162,5	122,8	115,7	98,9	78,4	36,3	5,7
МСР-10	171,1	140,4	106,9	95,8	55,9	33,9	17,6	2,1

Таблиця 5.6

**Розподіл частинок за радіусом при сепарації МС на основі
спонділової глини**

Час, хв	5	10	30	60	90	120	150	180
	R, нм							
Сорбент	Дворядний магнітний модуль							
Спонділова глина	403,6	392,0	378,3	363,4	358,2	350,5	344,3	338,4
МСd-2	379,6	353,5	325,8	289,1	232,6	204,5	170,0	147,4
МСd-4	372,6	349,0	306,1	269,5	222,1	188,9	142,2	115,2
МСd-7	337,8	305,5	254,2	204,4	166,8	111,5	59,7	22,7
МСd-10	246,0	227,5	175,6	138,2	89,5	50,9	39,4	6,8
Сорбент	Пірамідальний магнітний модуль							
Спонділова глина	406,2	393,9	379,6	366,6	355,7	343,4	341,9	335,8
МСd-2	359,3	313,9	269,0	241,2	206,5	180,6	154,9	126,6
МСd-4	303,7	251,8	201,1	194,2	173,3	141,1	128,6	91,0
МСd-7	226,4	202,7	174,8	131,8	119,6	98,0	42,4	8,8
МСd-10	182,1	154,6	119,8	103,2	68,3	47,2	21,2	5,6

Таким чином, магнітні наноккомпозити з вмістом магнетиту, що містять однодоменні частинки магнітного модифікатора розміром 5-10 нм, володіють вищим значенням намагніченості і за умови осадження в зовнішньому магнітному полі однакової напруженості відділяються від води методом магнітної сепарації із вищою інтенсивністю, порівняно з МС, що містять Fe_3O_4 з розміром кристалітів менше 5 нм.

5.1.2 Вологість шламу відпрацьованих сорбентів

В таблицях 5.7 представлено значення показників вологості шламів відпрацьованих магнітних сорбентів осаджених в магнітних модулях різних типів: дворядному і пірамідальному.

Таблиця 5.7

Вологість шламу відпрацьованого сорбенту

Сорбент	W, % мас.	
	дворядний магнітний модуль	пірамідальний магнітний модуль
Сапоніт	89,20	91,68
MCSp-2	59,13	56,36
MCSp-4	43,47	40,20
MCSp-7	37,37	25,79
MCSp-10	25,05	18,26
Палигорськіт	86,70	87,09
MCP-2	56,93	53,73
MCP-4	43,82	37,10
MCP-7	33,57	23,48
MCP-10	21,52	16,40
Спанділова глина	92,02	91,55
MCSd-2	63,16	58,19
MCSd-4	51,74	47,73
MCSd-7	40,45	34,48
MCSd-10	26,84	20,40

Зі збільшенням вмісту магнетиту в наноккомпозиті зменшується вологість осадів, відділених методом магнітної сепарації від забрудненої води, що пояснюється сильнішою намагніченістю сорбенту і, як наслідок, щільністю утвореного шламу. Пірамідальний магнітний модуль забезпечує більшу

щільність шламу МС, що зумовлено створенням магнітного поля найбільшої індукції (≈ 200 мТл) на рівні формування осаду відпрацьованого сорбенту. Отже, комбінування адсорбційного очищення з магнітною сепарацією забезпечує зниження вологості осадів відпрацьованих сорбентів приблизно в 4,5 рази (від 90 % до 20 %), що попереджає накопичення шламу водоочищення на великих виробничих прощах, вторинне забруднення навколишнього середовища та нераціональне використання сорбенту.

5.1.3 Структуруючий ефект прояснення водного середовища

Осадження магнетиту у формі магнітної рідини у водному середовищі відбувається практично миттєво при прикладенні зовнішнього магнітного поля. Інтенсивність осадження зразків МС незалежно від виду мінеральної матриці зростала при збільшенні вмісту магнетиту від 2 % до 10 % (пункт 5.1.1). Доречним було припущення про збільшення швидкості осадження і вагоме зменшення вмісту завислих часток та їх радіусу протягом перших 10 хв магнітної сепарації магнітних композиційних сорбентів з вмістом Fe_3O_4 більше 10 %. Однак, як можна бачити з таблиць 5.10 та 5.11, осадження зразків MCSp-25 та MCSp-50 порівняно з МС, що містять магнетит у кількості 4-10 %, відбувається значно повільніше, і ступеня очищення води, що відповідає вимогам до питної води не було досягнуто.

Наявний ефект пояснюється структуруванням омагнічуваного середовища у зовнішньому магнітному полі [148]. При вмісті нанорозмірного магнітного модифікатора у складі МС в кількості більше 10 % частки магнітного композиту є магнітами, що намагнічують сусідні частинки, які, в свою чергу, теж створюють аналогічне магнітне поле певної мікронапруженості. За рахунок створення частинками МС вторинного магнітного поля, що протидіє первинному ЗМП постійних магнітів, виникає стійка макросистема намагніченої суспензії МС у водному середовищі.

Згідно даних, представлених в таблицях 5.8 та 5.9, магнітна сепарація MCSp-50 порівняно з MCSp-25 при однаковій напруженості ЗМП відбувається

більш інтенсивно. Радіус часток магнітного нанокompозиту рівномірно зменшується протягом 3 годин сепарації і становить більше 100 нм. Дана особливість пояснюється тим, що осадження МС з вмістом магнетиту більше 10 % зумовлено агрегацією часток з подальшим їх збільшенням та осадженням за рахунок гравітаційних сил.

Таблиця 5.8

Магнітна сепарація MCSp-25

Час, хв	5	10	30	60	90	120	150	180
MCSp-25								
Дворядний магнітний модуль								
C, мг/дм ³	47,1	31,0	25,4	23,8	20,4	16,6	13,2	11,6
R, нм	319,5	315,8	304,8	298,2	292,3	288,0	281,8	276,9
$W \cdot 10^{-7}$, м/с	4,5	4,4	4,1	3,9	3,8	3,6	3,5	3,4
Пірамідальний магнітний модуль								
C, мг/дм ³	45,4	29,3	24,3	19,3	17,7	14,9	12,1	10,4
R, нм	313,1	308,8	294,9	287,7	271,5	265,0	257,3	245,0
$W \cdot 10^{-7}$, м/с	4,3	4,2	3,8	3,6	3,2	3,1	2,9	2,6

Таблиця 5.9

Магнітна сепарація MCSp-50

Час, хв	5	10	30	60	90	120	150	180
MCSp-50								
Дворядний магнітний модуль								
C, мг/дм ³	44,9	29,3	14,9	12,7	10,4	8,2	5,4	2,7
R, нм	346,5	314,5	291,7	268,7	262,1	220,3	195,6	168,9
$W \cdot 10^{-7}$, м/с	7,2	5,9	5,1	4,3	4,1	2,9	2,3	1,7
Пірамідальний магнітний модуль								
C, мг/дм ³	41,6	26,0	9,9	8,8	5,4	2,7	1,0	0,0
R, нм	344,7	294,3	262,4	235,6	190,8	171,1	147,5	131,7
$W \cdot 10^{-7}$, м/с	7,1	5,2	4,1	3,3	2,2	1,7	1,3	1,0

5.1.4 Конструкція магнітного відстійника

Конструкцію магнітного відстійника представлено на рисунку 5.1. Магнітний відстійник містить коробчастий корпус 1 із розташованими на його протилежних стінках 2 і 3 вхідним 4 і вихідним 5 патрубками для оброблюваного текучого середовища та послідовно встановлені вздовж днища

коробчастого корпусу магніти 6, над якими в корпусі відстійника змонтовано немагнітні обтічники 7 з розташованими між ними вертикальними немагнітними перегородками 8. Кожний з обтічників 7 виконано у вигляді закріпленої на днищі корпусу однією із бокових граней трикутної призми, при цьому обтічники 7 і перегородки 8 виконано з можливістю регулювання їхнього розміру h_1 та h_2 у вертикальному напрямку, відповідно. При цьому обтічники 7 і перегородки 8 можуть бути виготовлено з листової гуми на основі силіконового каучуку [163].

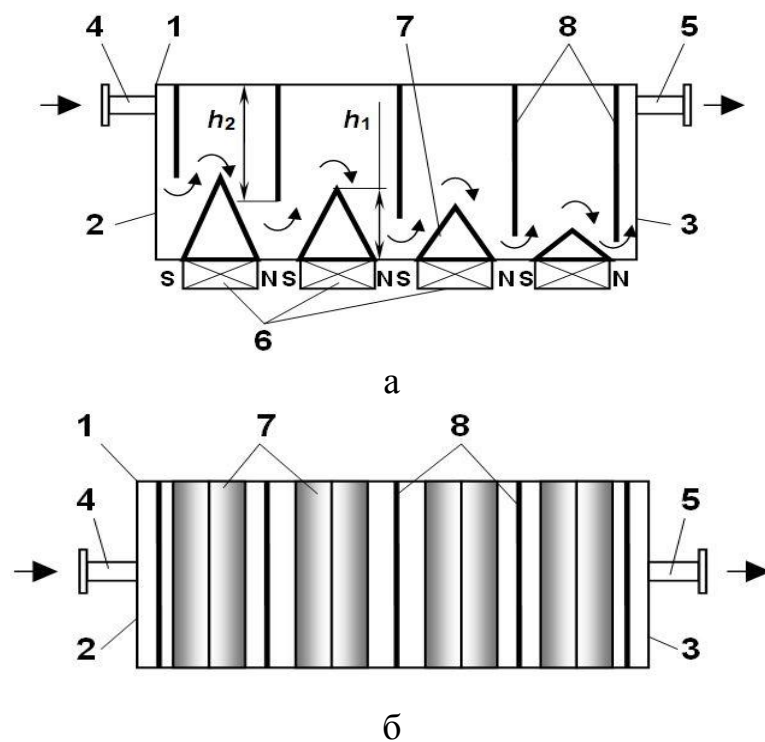


Рис. Магнітний відстійник: а – поздовжній розріз; б – вигляд зверху

Виконання кожного з обтічників у вигляді закріпленої на днищі корпусу однією із бокових граней трикутної призми забезпечує стабільну гідродинаміку оброблюваного середовища поперек порожнини корпусу, а виконання обтічників і перегородок з можливістю регулювання їхнього розміру у вертикальному напрямку – потрібну гідродинаміку оброблюваного середовища в межах кожного з обтічників, що забезпечує ефективне видалення дисперсної фази на ділянці розташування кожного з магнітів. При цьому реалізується

розділення неоднорідного оброблюваного середовища як за рахунок магнітних сил з боку магнітів (електромагнітів або постійних чи їх комбінації), так і за рахунок інерційних сил, що виникають під час зміни напрямку руху потоку середовища в місцях проходження обтічників і перегородок.

Виготовлення обтічників і перегородок з листової гуми на основі силіконового каучуку забезпечує зміну їх розмірів у широких межах – до 300 %. При цьому гума на основі силіконового каучуку має високу міцність, а також хімічну, механічну й термічну стійкість [164].

Згідно отриманих експериментальних даних очищення водного середовища від відпрацьованих магнітних сорбентів у магнітному полі пірамідального магнітного модулю відбувається зі значно вищою ефективністю порівняно з дворядним. Тому рекомендується оснащення конструкції магнітного відстійника магнітними модулями (секціями) різної потужності за принципом поступового збільшення в напрямку руху рідини, що забезпечить осадження частинок МС найменшого розміру у полі з найвищою індукцією. Конструкція даного магнітного відстійника передбачає можливість використання постійних магнітів або електромагнітів. Хоча перевага надається електромагнітному джерелу магнітного поля, оскільки в такому випадку значно полегшується очищення відстійника від накопиченого шламу магнітних сорбентів (достатньо просто відключити електромагніт).

Магнітний відстійник працює в такий спосіб. Текуче середовище, що підлягає оброблюванню, крізь вхідний патрубок 4 подається в порожнину корпусу 1, рухаючись вздовж якої, поступово оминає обтічники 7 і перегородки 8. При цьому за рахунок магнітних сил з боку магнітів 6 та інерційних сил відбувається виділення феромагнітної дисперсної фази з оброблюваного текучого середовища. На виході з порожнини корпусу 1 очищене текуче середовище крізь вихідний патрубок 5 видаляється за межі відстійника.

Запропоноване конструктивне виконання магнітного відстійника, зокрема обтічників і перегородок, забезпечує регулювання їх розміру у вертикальному напрямку і, як наслідок, ефективну обробку текучих середовищ з різними

властивостями (густина, в'язкість, температура, частка феромагнітних частинок у середовищі тощо), що розширить технологічні можливості відстійника. Представлений магнітний відстійник може використовуватись для очищення текучих середовищ від феромагнітних частинок, наприклад, води або мастильно-охолоджувальних рідин, що застосовуються в різноманітних машинах і механізмах [165]. Алгоритм розрахунку магнітного відстійника наведений у Додатку Ж.

5.2 Регенерація та утилізація відпрацьованих магнітних композиційних сорбентів

5.2.1 Термічна регенерація

Значення зміни ентальпії адсорбції (менше 40 кДж/моль) на магнітних композитах MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 свідчить про фізичну природу процесу (розділ 4, пункт 4.1.7). Тому регенерувати відпрацьований сорбент можливо методом теплової регенерації, що передбачає послідовний процес десорбції забруднювачів при нагріванні сорбентів парою до 260-340 °С. Продукти теплової регенерації (десорбції) конденсуються і підлягають вторинній переробці (в тому числі, утилізації) [8].

Адсорбція політантів катіонного типу на МС, зокрема, барвника малахітового зеленого, є сприятливою у діапазоні температур 20-70 °С. Тому дослідження регенерації магнітних наноконпозиційних (MCSp-7, MCP-7, MCSd-4) сорбентів проведено на прикладі адсорбційного очищення модельних розчинів стічних вод, забруднених малахітовим зеленим барвником при концентрації 100 мг/дм³. Регенерація МС полягала у термічній обробці суспензії сорбенту при масовому співвідношенні сорбент:вода 1:200 при 90 °С протягом однієї години. Процес відновлення адсорбційних властивостей МС досліджено в межах десяти регенераційних циклів (рисунок 5.2).

Як слідує з рисунку 5.2, ступінь вилучення барвника (R, %) знижується максимум на 2 % протягом десяти регенераційних циклів. Тобто, МС володіють

достатньою сорбційною активністю навіть після тривалої температурної регенерації. Однак, слід відзначити, що термічна регенерація магнітних відпрацьованих сорбентів у водному середовищі може спричинити вторинне забруднення водного середовища внаслідок розчинення феруму. В таблиці 5.10 узагальнено результати визначення загального вмісту феруму відповідно до [1] в модельних розчинах води після використання МС.

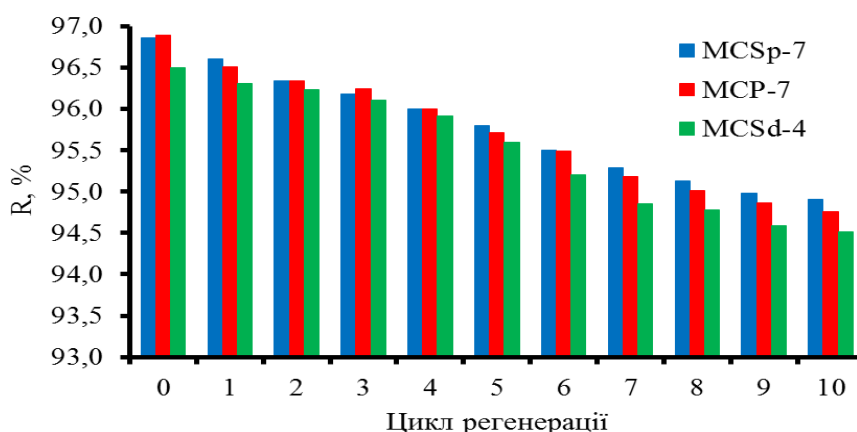


Рис. 5.2 Регенерація відпрацьованих МС

Отже, застосування МС не призводить до вимивання йонів феруму зі складу сорбентів та забруднення очищеної води або регенераційного концентрату. Як можна бачити з таблиці 5.10, при адсорбційному очищенні модельних розчинів стічних вод відбулося доочищення водопровідної води від катіонів феруму.

Таблиці 5.10

Залишковий вміст феруму у модельних розчинах води

Зразок		Концентрація Fe, мг/дм ³
Водопровідна вода		0,16
Вимоги згідно ДСТУ 7525:2014		0,20
після адсорбції	MCSp-7	0,12
	MCP-7	0,13
	MCSd-4	0,15
після регенерації	MCSp-7	0,16
	MCP-7	0,18
	MCSd-4	0,18

Таким чином, термічна регенерація магнітних композитів з метою вторинного використання є можливою і економічно вигідною, так як не вимагає застосування додаткових реагентів, однак не бажаною за рахунок утворення концентратів стічних вод, що вимагають додаткової утилізації.

5.2.3 Утилізація відпрацьованих та регенерованих сорбентів

Утилізація у формі цегли. Наявність у складі шламу відпрацьованих МС великої кількості феруму надає даному матеріалу певних фізико-хімічних властивостей, за рахунок яких вони можуть бути використані в цегляній промисловості як сировина. В таблиці 5.11 представлено показники міцності на стиск для зразків цегли, заформованих на основі шихти, що містить шлам відпрацьованих МС. Таким чином, додавання шламу відпрацьованих магнітних мінеральних сорбентів у кількості 5 % до основної формувальної маси при виготовленні керамічних виробів напівсухим методом виробництва міцність зразків цегли відповідає контрольному зразку.

Таблиця 5.11

Міцність цегли на стиск

Зразок	Міцність на стиск, МПа
Контрольний зразок	16,5
Додавання MCSp-7	18,4
Додавання MCP-7	18,5
Додавання MCSd-4	18,1

Технологія виготовлення керамічних виробів передбачає їх випал при температурі 900-1050 °С. В діапазоні температур 425-900 °С проходить реакція згоряння органічних поліюгантів з утворенням вуглекислого газу та води. Технологічний режим випалу керамічної маси зумовлює повний розклад адсорбованих забруднювачів з виділенням CO₂ в незначній кількості (з випалу тони формувальної маси додатково отримується близько 120 г CO₂). Відпрацьований шлам додається до основної сировини у кількості 5 %-ої

добавки, отже, при раціональній дозі сорбенту 2-3 кг/м³ стічних вод водоочисного підприємства продуктивністю, наприклад, 1000-1500 м³/добу передбачається утилізація шламу цехом з виробництва цегли продуктивністю 1000 шт/год.

Згідно результатів хроматографічного аналізу отриманої за участі шламу цегли (Додаток К), до складу якої введено відпрацьований MCSp-7 (після очищення модельних розчинів барвника конго червоного та ПАР додецилбензенсульфонату натрію концентрацією полютанту 100 мг/дм³) у кількості 5 % від формувальної маси, відбувається повне руйнування молекул органічного забруднювача з утворенням CO₂ та низькомолекулярних сполук (типу CH₄, C₂H₈ та їх похідних) у незначній кількості. Відповідно до запропонованої технології очищення СВ (Додаток 9) та утилізації шламу МС було нейтралізовано СВ виробництва гербіцидів, «Акт впровадження дослідного зразка-партії сорбенту – «Сапоніт» для утилізації ХЗЗР».

Оксиди феруму FeO і Fe₂O₃, які утворюються при 450-800 °С, надають цеглі червонуватого забарвлення. В кристалічній ґратці глинистих мінералів FeO та Fe₂O₃ міститься в значній кількості, а введення магнетиту у кількості 4-7 % до складу сорбенту зумовлює підвищення вмісту оксидів феруму в шламі водоочищення. Таким чином, додавання металовмісного шламу збільшує значення основного показника якості цегли – міцність на стиск і покращує її естетичні характеристики, що зумовлює економічну вигоду застосування шламу МС в технології виробництва керамічної цегли.

Утилізація у формі клінкерних мінеральних добавок для бетону. Наявність у складі магнітних композиційних сорбентів глинистої мінеральної основи та оксидів FeO і Fe₂O₃ зумовлює економічну цікавість у використанні відпрацьованих МС у складі шихти для випалу клінкеру. Прожарювання (1450 °С) сировинної шихти виробництва цементного клінкеру гарантує згоряння органічних полютантів з утворенням вуглекислого газу та води. Таким чином, пропонується технологія утилізації відпрацьованих МС у формі клінкерних мінеральних добавок, аналогічна до технології випалу керамічних

мас (Додаток 9, «Акт випробувань клінкерних мінеральних добавок для бетону CSp7, CP7 та CSd7», «Акт впровадження дослідного зразка-партії клінкерної мінеральної добавки CSp7»).

Виходячи з вищенаведеного, було протестовано клінкерні мінеральні добавки, отримані з шихти виробництва цементного клінкеру ПАТ «Подільський цемент», CRH з додаванням шламу відпрацьованих магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-7 у кількості 7 %. Шлам магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-7 одержано в результаті очищення стічних вод, що містили органічні барвники загальною концентрацією 100 мг/дм³ (Конго червоний, Активний яскраво-блакитний КХ та Малахітовий зелений) та поверхневоактивні речовини (ПАР: додецилбензенсульфонату натрію та лаурилсульфату натрію) сумарною концентрацією 100 мг/дм³.

За результатами моніторингу викидів CO₂ цементних виробництв України за 2016 рік з випалом кожної тони клінкеру в атмосферу емітованого 878 кг вуглекислого газу (розрахунок викиду CO₂ включає процеси, що забезпечують випал клінкеру, а саме: спалювання вугілля, метану, пропану, олив та мазуту; випал шихти) [166]. З випалу тони клінкерної шихти при додаванні 7 % відпрацьованого МС в атмосферу додатково надходитиме близько 170 г CO₂, що призведе до зростання емісії CO₂ менше на 0,019 %.

Лабораторні дослідження були проведенні відповідно до ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками». В результаті випробувань встановлено, що введення до складу сировинної шихти виробництва цементного клінкеру 7 % шламу магнітних мінеральних сорбентів забезпечує підвищення міцності бетону B30P4F200W6 на 1-3 % (таблиця 5.12).

Таким чином, даний спосіб утилізації шламу магнітних мінеральних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-7 у формі клінкерних мінеральних добавок для бетону забезпечує проектну міцність бетону та може бути запропонований для впровадження у виробництво.

Результати випробування клінкерних мінеральних добавок

Показник	Контрольний зразок	З додаванням		
		MCSp-7	MCP-7	MCSd-7
$P_{ст}^{3доб}$, МПа	22,27	22,52	22,50	22,44
$P_{ст}^{7доб}$, МПа	29,12	29,76	29,71	29,57
$P_{ст}^{28доб}$, МПа	41,90	43,18	43,09	42,66
$\Delta R^{3доб}$, %	—	1,12	1,03	0,76
$\Delta R^{7доб}$, %	—	2,20	2,03	1,55
$\Delta R^{28доб}$, %	—	3,05	2,83	1,81

Зростання викиду CO_2 при утилізації відпрацьованих МС у формі цегли або клінкерних мінеральних добавок можливо нівелювати за рахунок отриманої економічної вигоди зменшення видобутку глинистих мінералів та закупівлі більш якісного палива для термічної обробки керамічної та клінкерної шихти.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

На основі проведених в розділі досліджень можна зробити наступні висновки:

- при застосуванні МС якість очищеної води, що буде задовільняти вимогам щодо скиду води до систем централізованого водовідведення, забезпечується за перші 5 хвилин магнітної сепарації, а вимогам до питної води — за 10-30 хвилин. Для нативних глинистих сорбентів відповідність якості очищеної води вимогам щодо скиду води до систем централізованого водовідведення досягається за більше ніж три години.
- відділення відпрацьованих сорбентів магнітною сепарацією забезпечує зниження вологості осадів приблизно в 4,5 рази, що попереджає накопичення шламу водоочищення на великих виробничих площах, вторинне забруднення навколишнього середовища та нераціональне використання сорбенту;
- виявлено структуруючий ефект водного середовища, що очищується магнітною сепарацією при застосуванні МС з вмістом Fe_3O_4 більше 10 %;

- запропоновано конструкцію магнітного відстійника та алгоритм розрахунку його технічних характеристик (габаритних параметрів та параметрів вибору магнітів);
- рекомендовано технологічно ефективні, економічно вигідні та екологічно безпечні способи утилізації відпрацьованих МС у формі керамічної цегли або клінкерних мінеральних добавок для бетону.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Research bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”*. 2015. № 6. С. 109–114. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, підготовка статті).
2. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies*. 2016. № 13. С. 121–130. (Особистий внесок здобувача – робота над експериментальною частиною, аналіз отриманих результатів, підготовка статті).
3. Makarchuk O., Dontsova T. Removal of spent nanocomposites sorbents by magnetic separation. *Nano Research & Applications*. 2018. № 4. С. 1-7. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз експериментальних даних, підготовка статті).
4. Магнітний відстійник: пат. 119810 України: МПК(2006) B03C 1/03; МПК(2006) B03C 1/08. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Мікульонок І.О. № u 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук та розрахунок параметрів конструкції, оформлення патенту).
5. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for anionic surfactants removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects: materials of IV International Scientific and Technical Conference*, с. Kiev, 26-28 october 2016 year. Kyiv, 2016. P. 36–38.

6. Квашук В.В., Макаrchук О.В. Адсорбційне очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композитами на основі палигорськиту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали IV Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р. К., 2016. С. 120–121.

7. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for polyphosphates removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects*: materials of V International Scientific and Technical Conference, c. Kyiv, 26-27 october 2017 year. Kyiv, 2017. P. 41–43.

РОЗДІЛ 6 ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МАГНІТНИМИ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА ЇХ ВИПРОБУВАННЯ

6.1 Принципова схема синтезу магнітних композиційних сорбентів та очищення ним стічних вод

Принципова схема синтезу магнітних композиційних сорбентів та очищення ним стічних вод представлена на рисунку 6.1 [167].

Для синтезу магнітного композиційного сорбенту попередньо готують магнітну рідину. Магнітну рідину отримують з солей феруму ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) із співвідношенням $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$, які дозуються в реактор 5 за допомогою стрічкових транспортерів 4 з ємностей 2 та 3 відповідно. В даний реактор, окрім солей феруму з баку 1 дозується хлороводнева кислота концентрацією 2 моль/дм³ у масовому співвідношенні $\text{Fe}^{2+}:\text{HCl} = 1:6$ та з резервуару 9 подається вода в кількості 2:1 до маси розчинених кислотою солей. Реактор 5 одночасно слугує ємністю для підігріву розчину солей солей феруму (II) та феруму (III).

Синтез магнітної рідини відбувається в реакторі 7, куди також подається концентрований розчин аміаку з ємності 6. Реактор синтезу магнітної рідини оснащений мішалкою та регулятором рН, процес проходить при постійному повільному перемішуванні та підігріві (40-50 °С) впродовж 40 хв, під контролем водневого показника середовища, який підтримується на рівні 9-9,1.

Після сплину вказаного часу, супернатант відділяють на магнітному фільтрі (електромагніти вмонтовано в дно реактора 8), де реалізується трикратна промивка магнетиту водою зі збірника води 9. Вода після промивки направляється у збірник 10, магнітна рідина прямує на приготування суспензії магнітного композиційного сорбенту в реактор 14.

Сира глина з бункеру 11 надходить у сушарку барабанного типу 12, де зневоднюється і просушується при $T=105-115\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого направляється в ємність 13. Ємність 13 слугує для зберігання нативної глини та одночасно дозатором для приготування композиційного сорбенту в реакторі 14. Загальна тривалість синтезу МС становить 30 хв. Модифікування сапоніту магнетитом Fe_3O_4 реалізується за рахунок процесу адсорбції. Після сплину вказаного часу суспензія сорбенту подається на барабанний вакуум-фільтр 15.

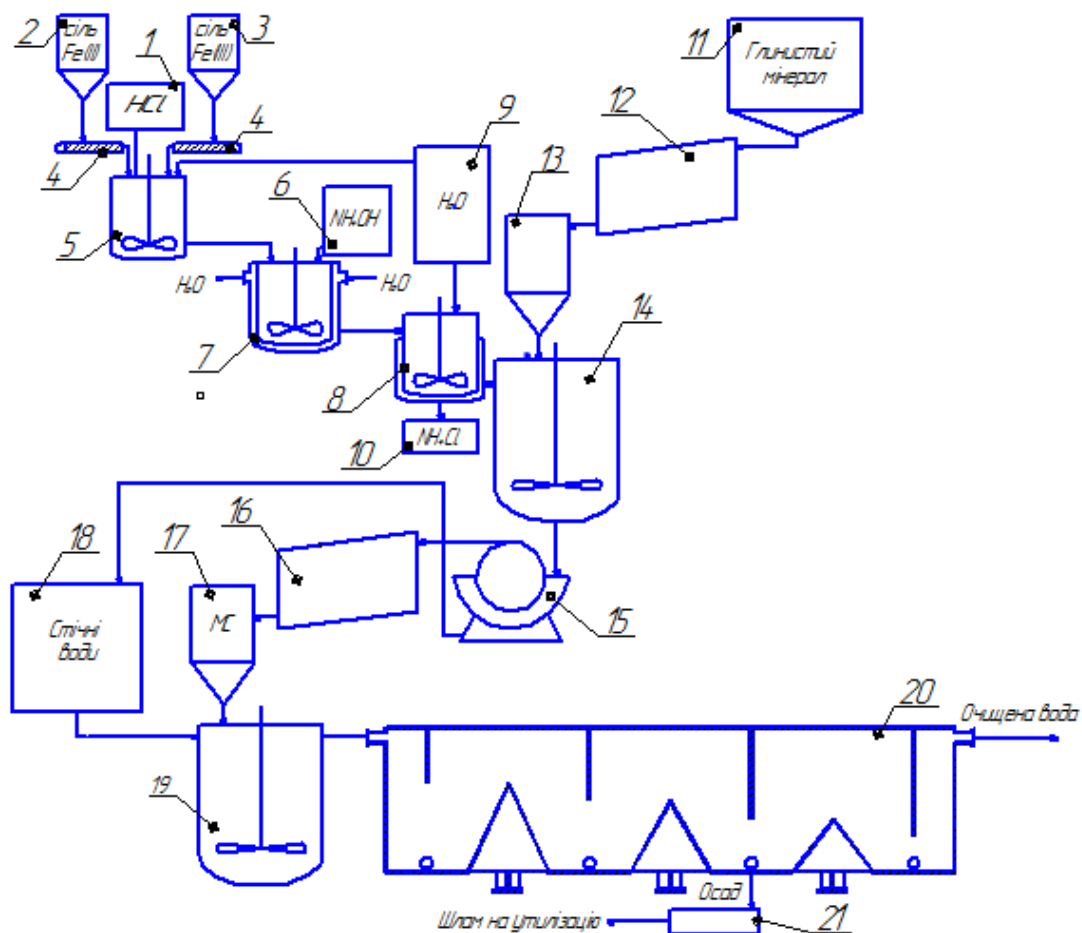


Рис. 6.1 Принципова схема синтезу наноконпозиційного магнітного сорбенту на мінеральній основі та очищення ним стічних вод: 1 – бак для зберігання розчину хлоридної кислоти; 2, 3 – ємності для зберігання солей Fe (II) та Fe (III), відповідно; 4 – стрічковий транспортер; 5 – реактор з мішалкою; 6 – бак для зберігання гідроксиду амонію; 7 – реактор синтезу магнітної рідини; 8 – реактор промивки магнітної рідини; 9 – бак для зберігання води; 10 – збірник хлориду амонію; 11 – ємність зберігання глинистих мінералів; 12, 16 – барабанна сушарка; 13 – ємність зберігання нативних глин; 14 – реактор синтезу МС; 15 – барабанний вакуум-фільтр; 17 – ємність зберігання МС; 18 – колектор СВ; 19 – адсорбер; 20 – магнітний відстійник; 21 – збірник шламу МС

Далі вологий композиційний сорбент поступає в сушарку барабанного типу 16 для зневоднення і просушування ($T=105-115\text{ }^{\circ}\text{C}$) і подрібнення до фракції менше 0,5 мм, після чого направляється в бункер 17 для зберігання.

Стічні води через колектор 18, де відбувається вирівнювання складу СВ з різних технологічних операцій, направляються в адсорбційний реактор 19, куди з бункеру 17 дозується МС. Тривалість проведення сорбційного вилучення поллютантів становить 60 хв при постійному перемішуванні. Після сплину вказаного часу вода разом з сорбентом перетікає у магнітний відстійник 20 для відокремлення шламу від очищеної СВ, частина якої направляється на внутрішні потреби (наприклад, промивку активованого сорбенту, приготування суспензії та ін.), решта – на скид до каналізації. До магнітного відстійнику 20 для утилізації надходить вода з барабанного вакуум-фільтру 15. Вологий шлам з магнітного сепаратору накопичується у збірнику 21, звідки направляється на технологічну лінію виробництва керамічних мас.

6.2 Очищення реальних стічних вод створеними магнітними нанокompозитами

Максимальна концентрація забруднювачів в реальних стічних водах, згідно літературних даних [7-17], становить: барвники – 100 мг/дм^3 , аніонні ПАР – 100 мг/дм^3 і поліфосфати – 50 мг Р/дм^3 . «Правилами прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» від 17.10.2011 регламентовані показники якості води наведені в таблиці 6.1.

В таблиці 6.2 представлено результати очищення модельних розчинів води з концентраціями зазначених поллютантів, що наближені до реальних стічних вод. Як можна бачити з даних, наведених в таблиці 6.2, застосування МС для вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів з водних систем забезпечує високий ступінь очищення води та відповідність її якості регламентованим вимогам.

Таблиця 6.1

Вимоги до якості води призначеної для скиду до СЦВВ

Показник	Вимоги до води, призначеної для скиду до систем централізованого водовідведення
Барвники	Кольоровість менше 20 градусів Сг-Со шкали
Аніонні ПАР	20,0 г/м ³
Фосфати	8,0 гР/м ³

Отже, використання магнітних композиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 для очищення водних розчинів від барвників, ПАР та поліфосфатів дозволяє досягти їх залишкових концентрацій, що відповідають вимогам нормативних документів.

Таблиця 6.2

Ефективність R очищення модельних розчинів води

Сорбент	Малахітовий зелений			Конго червоний		
	R, %	Ср, г/дм ³	Градус Сг-Со шкали	R, %	Ср, г/дм ³	Градус Сг-Со шкали
MCSp-7	96,86	3,14	16,41	98,74	1,26	16,68
MCP-7	96,89	3,11	16,38	98,58	1,42	16,79
MCSd-4	96,84	3,16	16,43	98,74	1,26	16,68
Сорбент	Додецилбензолсульфонат натрію			Лаурилсульфат натрію		
	R, %	Ср, г/дм ³		R, %	Ср, г/дм ³	
MCSp-7	94,06	5,94		93,66	6,34	
MCP-7	93,60	5,40		93,29	6,71	
MCSd-4	91,57	8,43		89,56	10,44	
Сорбент	Триполіфосфат натрію			Гексаполіфосфат натрію		
	R, %	Ср, гР/м ³		R, %	Ср, гР/м ³	
MCSp-7	92,96	3,52		85,90	7,05	
MCP-7	92,48	3,76		85,54	7,23	
MCSd-7	91,02	4,49		84,40	7,80	

6.2.1 Вилучення барвників зі стічних вод текстильного виробництва

З метою перевірки ефективності вилучення барвників зі стічних вод магнітними наноконпозиційними сорбентами було змодельовано процес

красіння активними барвниками: прямим азобарвником Конго червоним та активним яскраво блакитним КХ, за технологією холодного роликово-плюсовочного методу (PAD-BATCH) виробництва ВАТ «ТЕКСТЕРНО», м. Тернопіль.

Технологія PAD-BATCH передбачає наявність двох резервуарів накопичення стічних вод: покраски та промивних [6-8]. Доза сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 становила 10 та 2 г/дм³ для СВ покраски та промивки, відповідно, при тривалості адсорбційного очищення 60 хв. В таблиці 6.3 узагальнено результати очищення модельних розчинів СВ текстильного виробництва.

Отже, в результаті очищення стічних вод текстильного виробництва було досягнуто вимог, що наведені в правилах прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва. Отже, сорбенти MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 можна рекомендувати для утилізації СВ забруднених органічними барвниками.

Таблиця 6.3

**Концентраційні характеристики води до і після очищення сорбентами
MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4**

Сорбент	Прямий азобарвник Конго червоний					
	СВ покраски			СВ промивки		
	Концен-трація СВ, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Градус Cr-Co шкали	Концен-трація СВ, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Градус Cr-Co шкали
MCSp-7	414,6	4,02	18,7	19,9	0,54	8,9
MCP-7		4,27	18,9		0,62	10,2
MCSd-4		4,83	19,3		0,81	13,3
Сорбент	Активний барвник Яскраво блакитний КХ					
	СВ покраски			СВ промивки		
	Концентр ація СВ, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Градус Cr-Co шкали	Концентр ація СВ, мг/дм ³	Концентрація після очищення, мг/дм ³	Градус Cr-Co шкали
MCSp-7	376,5	3,55	18,5	35,86	1,12	16,6
MCP-7		3,70	18,6		1,24	16,7
MCSd-4		4,04	18,9		1,37	16,9

6.2.2 Адсорбція ПАР зі стічних вод автомийки

Магнітні наноконпозиційні сорбенти MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 були випробувані для очищення стічних вод автомийки «Інтек», м. Київ. Очищенню підлягала стічна вода, що містила 431,3 мг/дм³ (збірник стічних вод) та 355,8 мг/дм³ (після флотаційного очищення) аніонного ПАР лаурилсульфату натрію.

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої стічної води зразку сорбенту в кількості 15 г на дм³ та інтенсивному перемішуванні протягом однієї години. Видалення відпрацьованих сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 реалізувалось методом магнітної сепарації. В результаті обробки забрудненої води досягнуто залишкову концентрацію лаурилсульфату натрію, що представлено в таблиці 6.4. За даною схемою оброблено 10 дм³ забрудненої води.

Таблиця 6.4

Концентраційні характеристики СВ до і після очищення МС

Сорбент	MCSp-7	MCP-7	MCSd-4
Концентрація ПАР в СВ зі збірника, мг/дм ³	431,3		
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм ³	7,3	7,5	8,1
Концентрація ПАР в СВ після флотації, мг/дм ³	355,8		
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм ³	3,7	3,9	4,2
Допустима концентрація аніонної ПАР у воді, мг/дм ³	20,0		

Як показали результати випробування дослідних зразків магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4, характеристики очищеної води за вмістом аніонних ПАР доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у міську каналізацію.

Таким чином, дослідні зразки магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 апробовано в умовах, наближених до промислового

застосування, і можуть бути рекомендовані до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних поллютантів, зокрема аніонних ПАВ.

6.2.3 Очищення стічних вод від поліфосфатів стічних вод після санітарно-гігієнічного застосування

В лабораторних умовах було змодельованого процес прання. В якості дослідних зразків обрано пральні порошки марок Persil, Ушастий нянь, Amway. Дозування прального порошку обрано відповідно до рекомендацій виробника, зазначених на упаковці. Для очищення стічних вод процесу побутового прання використано сорбенти MCSp-7, MCP-7 та MCSd-7. Тривалість процесу адсорбції – 60 хв за умови інтенсивного перемішування при витраті МС 2 г/дм³. Відпрацьовані МС видалялись з очищеної води методом магнітної сепарації. Результати адсорбційного очищення СВ представлено в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5

Концентраційні характеристики СВ до і після санітарно-гігієнічного очищення сорбентами МС

Сорбент	Persil		Ушастий нянь		Amway	
	Концентрація СВ, мгР/дм ³	Концентрація після очищення, мгР/дм ³	Концентрація СВ, мгР/дм ³	Концентрація після очищення, мгР/дм ³	Концентрація СВ, мгР/дм ³	Концентрація після очищення, мгР/дм ³
MCSp-7	33,0	5,20	24,7	3,48	17,5	1,44
MCP-7		5,53		3,67		1,62
MCSd-7		4,38		2,99		1,05

Протестовані зразки магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-7 забезпечили ефективне очищення побутових стічних вод санітарно-гігієнічного використання від фосфатів і можуть бути рекомендовані для застосування в процесах очищення СВ від фосфатів.

6.1.4 Підготовка питної води та очищення стічних вод міста Хмельницького

Технологія очищення МС на основі сапонітової глини (МСр-7) була адаптована до очищення стічних вод міста Хмельницького (Додаток 9, «Акт дослідного випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення забруднених стічних вод міста Хмельницького»). В результаті обробки стічних води досягнуто залишкової концентрації забруднювачів, що відповідає «Правилам приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України» (Постанова державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України № 37 від 19.02.2002, таблиця 6.6, колонка А) та «Правилам приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Правила прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва, таблиця 6.6, колонка Б).

Таблиця 6.6

Показники стічної води м. Хмельницького до і після очищення

Поллютант	Концентрація поллютанту до очищення, $C_{\text{поч}}$, мг/дм ³		Концентрація поллютанту після очищення, $C_{\text{кінц}}$, мг/дм ³		Вимоги за нормативними документами, мг/дм ³	
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	А	Б
Завислі речовини	413,0	30,0	14,0	2,0	500,0	500,0
Реакція рН	7,35	8,73	7,02	7,54	6,5-9,0	6,5-9,0
ХСК (перманганатна окиснюваність)	495,05	156,86	233,0	48,0	500,0	500,0
Нафтопродукти	4,70	1,09	0,37	0,11	20,0	4,5
Азот амонійний	26,52	1,46	10,81	0,64	30,0	20,0
Нітрати	0,63	2,50	0,55	2,29	45,0	45,0
Нітроти	0,25	0,10	0,20	0,08	3,3	3,3
Хлориди	252,71	17,55	214,06	16,83	350,0	240,0
Фосфати	6,50	2,68	2,79	1,33	10,0	8,0
Залізо	1,75	0,30	0,04	0,07	2,5	2,0
ПАР	0,44	0,21	0,38	0,17	20,0	20,0

Магнітний наноконпозиційний сорбент MCSp-7 був застосований для підготовки питної води (Додаток 9, «Акт дослідного випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення питної води міста Хмельницького»). В результаті обробки води зі скважин (дві проби) досягнуто залишкову концентрацію забруднювачів, що відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» (таблиця 6.7).

Отже, як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту MCSp-7, МС може бути впроваджено для очищення забруднених водних систем від органічних та неорганічних політантів.

Таблиця 6.7

Характеристика якості питної води до і після очищення сорбентом MCSp-7

Полютант	Концентрація полютанту до очищення, $C_{\text{поч}}$		Концентрація полютанту після очищення, $C_{\text{кінц}}$		ГДК згідно ДСТУ 7525:2014
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	
1	2	3	4	5	6
Запах при 20°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Запах при 60°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Кольоровість, градуси	9,33	7,50	8,82	6,55	20
Смак та присмак, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Мутність, нок	0,89	1,22	0,15	0,07	2,6
Сухий залишок, мг/дм ³	510,0	560,0	450,0	495,0	1000
Жорсткість, ммоль/дм ³	7,4	8,3	6,0	6,2	7
Водневий показник рН	7,0	7,48	7,04	7,15	6,5-8,5
ХСК (перманганатна окиснюваність), мгО ₂ /дм ³	2,0	2,4	1,5	1,8	2
Амоній, мг/дм ³	1,9	2,2	0,37	0,40	0,5
Нітрати, мг/дм ³	6,02	8,55	6,00	8,52	50,0
Нітроти, мг/дм ³	0,20	0,49	0,16	0,31	0,5
Хлориди, мг/дм ³	10,00	14,50	9,98	14,50	250
Сульфати, мг/дм ³	72,84	63,20	71,95	63,04	250,0
Марганець, мг/дм ³	0,17	0,25	0,02	0,02	0,05
Мідь, мг/дм ³	0,03	0,03	0,01	0,01	1,0
Свинець, мг/дм ³	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Нікель, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ферум, мг/дм ³	0,22	0,36	0,02	0,05	0,2
Ртуть, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Нафтопродукти, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
ПАР, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

6.3 Техніко-економічні показники застосування МС

6.3.1 Розрахунок собівартості сорбенту

Гуртова вартість сапоніту складає 1700 грн/т без витрат на транспортне перевезення. Вартість сировини розраховується для МС з вмістом магнетиту 7 %. Враховуючи можливі технологічні витрати, для отримання 1 тони МС необхідно синтезувати 70 кг магнетиту.

Отже, вартість сировини на виготовлення 1 т МС становить:

$$B = 1,70 \cdot 930,0 + 0,68 \cdot 83,9 + 8,20 \cdot 163,2 + 4,40 \cdot 34,80 + 20,60 \cdot 337,9 = 10090,152 \text{ грн.}$$

Підприємство працює безперервно 7 днів на тиждень (365 днів у рік). Режим роботи тризмінний, тривалість зміни – 8 годин. При продуктивності підприємства 250 м³ стічних вод на добу, витрата сорбенту $B_{\text{св}}$ на рік з урахуванням раціональної дози 0,2 кг/м³ :

$$B_{\text{св}} = 250 \cdot 365 \cdot 0,2 \cdot 10,09 = 184142,5 \text{ грн.}$$

Таблиця 6.8

Вартість сировини та матеріалів у цінах станом на 2017 рік

Найменування сировини, матеріалів, енергоносіїв	Одиниці виміру	Ціна за одиницю, грн	Норми витрат на виготовлення 1 т, кг	Сума витрат, грн
Природний мінерал, сапоніт	кг	1,70	930,0	1581,00
Хлорид феруму (II), кристалогідрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	кг	0,68	83,9	57,05
Хлорид феруму (III), кристалогідрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	кг	8,20	163,2	1338,24
Хлоридна кислота, HCl конц.	кг	4,40	34,8	153,12
Аміак $\omega(\text{NH}_4\text{OH})=25,0 \%$	кг	20,60	337,9	6960,74

Для перевірки економічної ефективності впровадження МС виконано порівняльний аналіз собівартості очищення СВ за допомогою MCSp-7 та активованим вугіллям (АВ) марки БАУ (ДСТУ 6217-74). При цьому передбачається оптимальна доза сорбенту – 0,05 кг/м³, тобто 4.562,5 т/рік.

Мінімальна вартість АВ марки БАУ на ринку України становить 24000 грн/т. Висока вартість АВ обумовлює його використання в якості сорбенту в промислових масштабах лише при виконанні умови його рекуперативної регенерації для повторного застосування. При організації роботи очищення стічних вод передбачається етап собційної очистки води активованим вугіллям БАУ, поєднаний з регенерацією перегрітою водяною парою при температурі 120 °С. Після чотирикратної регенерації відбувається зниження сорбційної ємкості на 40-50 %. Для забезпечення належного рівня очищення стічних вод, попередження матеріальних збитків та економії сировини передбачається 25 % добавка свіжого сорбенту після кожної регенерації.

Витрати на АВ марки БАУ (ГОСТ 6217-74) без регенерації:

$$B_{св} = 4562,5 \cdot 24000 = 109500000 \text{ грн.}$$

Витрати на АВ марки БАУ (ГОСТ 6217-74) за умови впровадження стадії регенерації в технологію очищення СВ:

$$B_{св} = (0,05 + (365 - 1) \cdot 0,5 \cdot 0,25 \cdot 0,05) \cdot 24 \cdot 250 \cdot 365 = 5091750 \text{ грн.}$$

Регенерація здійснюється щоденно. За рік маса рекуперанту становить:

$$G_{БАУ(св)} = (0,05 \cdot 0,75 + 0,05 \cdot 0,5 \cdot 0,25) \cdot 250 \cdot 365 = 912,5 \text{ т.}$$

Технологічно обумовлена витрата перегрітої пари – 7 т пари на 1 т рекуперанту. Маса пари, яка забезпечує регенерацію протягом року:

$$G_{БАУ(св)} = 912,5 \cdot 7 = 6387,5 \text{ т.}$$

Таким чином, необхідна витрата перегрітої пари становить 0,73 т/год.

Технологічний процес регенерації перегрітим паром апаративно реалізується за допомогою парового котла КП-300 продуктивністю 370 кг пари/год і номінальною витратою палива (природний газ) – 36 м³/год. Для забезпечення регенерації необхідно 2 котли КП-300.

За рік парові котли КП-300 для забезпечення заданої технологічної продуктивності споживатиме природного газу:

$$V_{п.г.(св)} = 2 \cdot 36 \cdot 24 \cdot 365 = 630720 \text{ м}^3.$$

Згідно з постановою НКРЕ № 420 від 3.04.2014 «Про встановлення граничного рівня ціни на природний газ для промислових споживачів та інших суб'єктів господарювання» для підприємств річний обсяг споживання газу більше 12.000 м³ ціна 1 м³ природного газу становить 2,9541 грн.

Вартість газу, спожитого за рік:

$$B_{n.z.(cv)} = 630720 \cdot 2,9541 = 1863210 \text{ грн.}$$

Отже, вартість застосування АВ БАУ:

1). при наявності стадії регенерації:

$$B_{БАУ, \text{регенерация}} = B + B_{n.z.} = 5091750 + 1863210 = 6954.960 \text{ грн.}$$

2). без впровадження стадії регенерації:

$$B_{cv} = 4562,5 \cdot 24000 = 10950000 \text{ грн.}$$

Таблиця 6.9

Статті калькуляції етапу адсорбційної очистки

Статті калькуляції		Ціна, грн
Розрахунок капіталовкладень		
МС		
Реактор з мішалкою		31750
Інші		50000
ОФ, загалом		81750
АВ БАУ		
Реактор з мішалкою		31750
Паровий котел КП-300		33800
Інші		50000
ОФ, загалом		115550
Оборотні фонди (річний запас)		
Вартість сорбенту (сировини)	МС	184.142,5
	БАУ	6954960
	БАУ (без регенерації)	10950000
Витрати на ремонт обладнання, обслуговування і перевірку		5000,00

Як можна бачити з калькуляції (таблиця 6.9), організація очищення СВ активованим вугіллям порівняно з магнітними композиційними сорбентами потребує значно вищих першопочаткових капіталовкладень.

6.3.2 Техніко-економічні показники

Для організації і планування очищення виробничих СВ від полютантів різного генезису проведено порівняльний розрахунок основних техніко-економічних показників для функціонування технології із застосуванням МС та АВ БАУ, а саме: собівартість, прибуток, рентабельність, період повернення капіталовкладень, фондоємність, фондівіддача та коефіцієнт економічної ефективності.

Плановий терміну експлуатації ОФ становить [168]:

- обладнання – 10 років;

$$A_{MC} = \frac{\Phi_{III} + K}{T_{експ}} = \frac{81750 + 5000}{10} = 8675 \text{ грн / рік};$$

$$A_{БАУ(регенерація)} = \frac{\Phi_{III} + K}{T_{експ}} = \frac{115550 + 5000}{10} = 12055 \text{ грн / рік};$$

$$A_{БАУ} = \frac{\Phi_{III} + K}{T_{експ}} = \frac{81750 + 5000}{10} = 8675 \text{ грн / рік};$$

Собівартість очищеної води за рік, грн/рік [167]:

$$C_{MC} = A_{MC} + Обз = 8675 + 184142,5 = 192817,5;$$

$$C_{(БАУ, регенерація)} = A_{(БАУ, регенерація)} + Озб = 12055 + 6954960 = 6967015 \text{ грн}$$

$$C_{(БАУ)} = A_{(БАУ)} + Озб = 8675 + 10995496 = 10996364 \text{ грн.}$$

Питома собівартість 1 м³ очищеної води, грн/1м³:

$$C_{пит(МКС)} = \frac{C_{(МКС)}}{B_{(МКС)}} = \frac{192817,5}{91250} = 2,11 \text{ грн / м}^3,$$

$$C_{пит(БАУ, регенерація)} = \frac{C_{(БАУ)}}{B_{(БАУ)}} = \frac{6967015}{91250} = 76,35.$$

$$C_{пит(БАУ)} = \frac{C_{(БАУ)}}{B_{(БАУ)}} = \frac{10996364}{91250} = 120,05.$$

В таблиці 6.10 представлено вартість воли в розвинених країнах світу. Для України витрати на водовідведення 1 м³ води становить 6,62 грн (ціна водовідведення 1 м³ в м. Київ, згідно постанови НКРЕКП «Тарифи на

водопостачання та водовідвід холодної води» від 26.04.2017), тому вказана ціна використовується для подальших розрахунків.

Таблиця 6.10

Вартість водопостачання та водовідведення в розвинених країнах

Країна	Вартість	Вартість, грн/м ³
Україна	0,48 євро/м ³	13,46
Німеччина	5,0 євро/м ³	140,0
Великобританія	2,5 фунти/м ³	82,0
США	1 долар/м ³	27,0
Латвія	1,55 євро/м ³	44,0

Прибуток на 1 м³ очищеної води [168]:

$$\Pi_{\text{нит(МС)}} = \Pi - C_{\text{нит(МС)}} = 6,62 - 2,11 = 4,51 \text{ грн} / 1\text{м}^3.$$

$$\Pi_{\text{нит(БАУ, регенерація)}} = \Pi - C_{\text{нит(БАУ)}} = 6,62 - 76,35 = -69,73 \text{ грн} / 1\text{м}^3.$$

$$\Pi_{\text{нит(БАУ)}} = \Pi_{\text{од}} - C_{\text{нит(БАУ)}} = 6,62 - 120,05 = -113,43 \text{ грн} / 1\text{м}^3.$$

Прибуток від очищення СВ за рік становитиме:

$$\Pi_{(\text{Сапоніт})} = \Pi_{\text{нит(Сапоніт)}} \cdot B_{(\text{Сапоніт})} = 4,51 \cdot 91250 = 411537,5 \text{ грн} / \text{рік};$$

$$\Pi_{(\text{БАУ, регенерація})} = \Pi_{\text{нит(БАУ)}} \cdot B_{(\text{БАУ})} = -69,73 \cdot 91250 = -6362862,5 \text{ грн} / \text{рік}.$$

$$\Pi_{(\text{БАУ})} = \Pi_{\text{нит(БАУ)}} \cdot B_{(\text{БАУ})} = -113,43 \cdot 91250 = -10350487,5 \text{ грн} / \text{рік}.$$

Рентабельність продукту [168]:

$$P_{(\text{МС})} = \frac{\Pi_{(\text{МС})}}{C_{(\text{МС})}} \cdot 100 = \frac{4,51}{2,11} \cdot 100 = 213,74 \%;$$

Період повернення капіталу [168]:

$$T_{\text{пов(МС)}} = \frac{K_{(\text{МС})}}{\Pi_{(\text{МС})}} = \frac{O\Phi_{(\text{МС})} + C_{(\text{МС})}}{\Pi_{(\text{МС})}} = \frac{81750 + 192537,5}{411537,5} = 0,67 \text{ років};$$

Випуск продукції [167]:

$$B_{(\text{МС, БАУ})} = 6,62 \cdot 91250 = 604075 \text{ грн}.$$

Фондовіддача [168]:

$$\Phi B_{(\text{МС, БАУ})} = \frac{B_{(\text{МС, БАУ})}}{O\Phi_{(\text{МС, БАУ})}} = \frac{604075}{81750} = 7,39 \text{ грн} / \text{грн};$$

$$\Phi B_{(BAV, \text{регенерація})} = \frac{B_{(BAV)}}{OF_{(BAV)}} = \frac{604075}{115550} = 5,23 \text{ грн} / \text{грн}.$$

Фондоємність [167]:

$$\Phi C_{(MC, BAV)} = \frac{1}{\Phi B_{(MC, BAV)}} = \frac{1}{7,39} = 0,14 \text{ грн} / \text{грн};$$

$$\Phi C_{(BAV)} = \frac{1}{\Phi B_{(BAV)}} = \frac{1}{5,23} = 0,19 \text{ грн} / \text{грн}.$$

Коефіцієнт економічної ефективності [168]:

$$K_{\text{нов}(MC)} = \frac{P_{(MC)}}{K_{(MC)}} = \frac{411537,5}{81750 + 184142,5} = 1,55;$$

$$K_{\text{нов}(BAV)} = \frac{P_{(BAV)}}{K_{(BAV)}} = \frac{53260800}{7042500 + 17800815} = 2,14;$$

На основі аналізу основних техніко-економічних показників можна стверджувати про високу рентабельність застосування МС для очищення СВ (213, 74 %). Крім того, впровадження технології очищення СВ магнітними нанокompозитами відрізняється вищим показником фондovіддачі та нижчим фондоємності, що вказує на мінімальні капіталовкладення та високий темп їх повернення. Використання активованого вугілля навіть за умови його регенерації та повторного використання при існуючій ціновій політиці щодо водовідведення та водопостачання в Україні є нерентабельним та неприбутковим.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

За підсумками проведених в цьому розділі досліджень можна зробити наступні висновки:

- запроновано принципову схему синтезу МС та очищення ними стічних вод, яка не вимагає використання специфічного високовартісного обладнання та великих промислових площ;
- зразки МС були випробувані в умовах, наближених до промислового застосування, і, внаслідок доведеної їх ефективності, можуть

бути рекомендовані до розширеного випробування та впровадження в процесах очищення забруднених водних систем від поллютантів різного генезису;

– доведено високу рентабельність очищення стічних вод магнітними композиційними сорбентами на мінеральній основі (213,74 %) та економічну вигоду від впровадження даної технології очищення, зумовлену мінімальними капіталовкладеннями та коротким періодом повернення капіталу (0,67 років).

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макарчук О.В., Донцова Т.А., Співак В. В. № u 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка технології, проведення експериментальних досліджень, підготовка патенту).
2. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод від барвників магнітокерованием сорбентом на основі сапоніту. *Хімія і сучасні технології*: матеріали VII Міжнародної наук.-тех. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених, м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. С. 57–58.
3. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітними композитами на основі сапоніту та магнетиту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали III Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 28-30 грудня 2015 р. К., 2015. Р. 134–136.
4. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композиційними сорбентами. *Хімія та сучасні технології*: матеріали VIII Міжнародна наук.-тех. конф., м. Дніпро, 26-28 квітня 2017 р. Дніпро, 2017. Р. 127–128.

РОЗДІЛ 7 ІНШІ ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МАГНІТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СОРБЕНТІВ

Враховуючи високу ефективність МС відносно органічних поллютантів аніонного типу, перспективним є їх застосуванням для регенерації мастил та очищення біодизельного палива методом адсорбції. В даному розділі представлено результати перевірки технології очищення відпрацьованих мастил та біодизельного палива МС на основі сапоніту та доведено ефективність їх впровадження з метою доведення якості продуктів до відповідності вимогами стандартів. Окрім цього, з метою збільшення сорбційної ємності МС було додатково модифіковано нанорозмірним MoS_2 та здійснено порівняльний аналіз сорбційної активності модифікованих та немодифікованих композиційних сорбентів по відношенню до барвників різної природи.

7.1 Очищення мастил та біодизельного палива

7.1.1 Регенерація відпрацьованих мастил

Основним показником стандартизованого використання мастил будь-якого призначення (турбінні, гідравлічні, моторні і т. д.) є кислотне число КЧ, мгКОН/г масла [156-157]. Згідно літературних даних, найбільш ефективне зниження кислотності мастил реалізується адсорбційними методами очистки [117-125]. Раціональні технологічні параметри адсорбційного очищення мастил, що рекомендовані виробниками сорбентів, наступні: доза сорбенту – 0,5-30 %, температура – 20-120 °С, тривалість регенерації мастила – 30-60 хвилин [169].

На основі попередніх досліджень регенерації відпрацьованих мастил МС з різними мінеральними основами було виявлено, що найперспективнішим зразком є MCSp-7. Для оцінювання ефективності сорбенту MCSp-7 щодо

зниження КЧ в гідравлічному мастилі Stellar Atlantic S30 (КЧ 6,03 мгКОН/г) було здійснено процес адсорбції при температурах 20 °С та 100 °С та тривалості контакту 20-120 хвилин та визначено раціональну дозу сорбенту (% в розрахунку на масу мастила) з наступним видаленням сорбенту магнітною сепарацією. Результати досліджень наведено на рисунках 7.1 та 7.2.

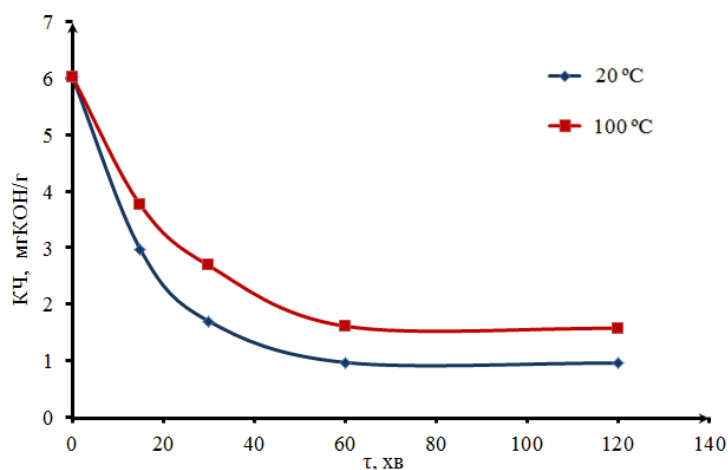


Рис. 7.1 Залежність кислотного числа регенерату від температури і тривалості регенерації.

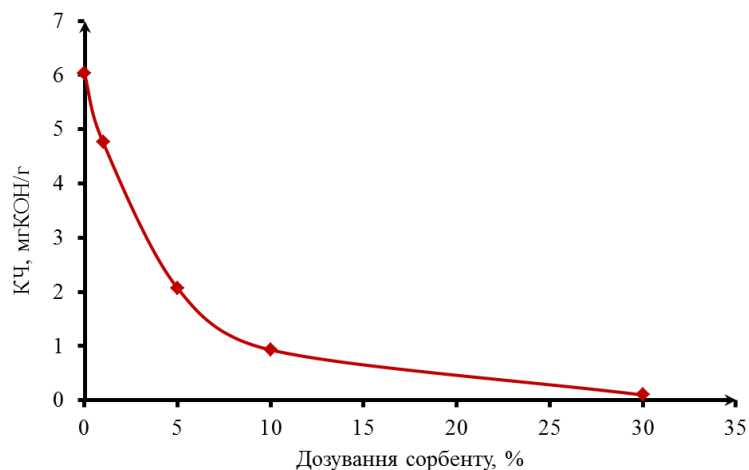


Рис. 7.2 Залежність кислотного числа регенерату від дози сорбенту (температура сорбції – 20 °С).

Як слідує з даних рисунку 7.1, процес регенерації відпрацьованого мастила МС на основі сапоніту не вимагає проведення процесу за підвищених

температур. При цьому для зниження КЧ в мастилі Stellar Atlantic S30 з 6,03 мгКОН/г до відповідності вимогам ДСТУ 4350:2004 (а саме 0,05 мгКОН/г), необхідна доза становить 30 г MCSp-7 на 100 г мастила при тривалості адсорбції 60 хвилин (рисунок 7.2).

При визначених раціональних параметрах адсорбційного очищення: доза сорбенту – 30 % від маси мастила, температура – 20 °С, тривалість – 60 хв було регеновано мастила різної природи (таблиця 7.1). Згідно отриманих результатів, більш раціонально застосовувати двоетапну регенерацію мастил.

Таблиця 7.1

Характеристика кислотності мастил

Олива	Кислотне число до очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 1-го циклу очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 2-го циклу очищення, мгКОН/г	Вимоги згідно нормативних документів, мгКОН/г
Турбінна олива ТП22	1,62	0,15	0,04	0,05
Турбінна олива ОНТІ	5,53	4,63	4,10	
Гідравлічна олива HLP46	4,40	1,93	0,71	0,5
Моторна олива 10W40	0,79	0,50	0,10	0,5

Для регенерації відпрацьованих гідравлічних олив в промислових масштабах застосовуються М-80 ЗАТ «Сорбент» та F-24 BASF (доза – 10 г на 100 г мастила), ступінь зниження кислотності для яких становить 73,6 % і 69,8 %, відповідно [169]. Ступінь регенерації гідравлічної оливи HLP46 за втричі вищої дози (30 % проти 10 %) створеного нами сорбенту MCSp-7, однак за значно нижчої температури (20 °С проти 100 °С) виявився вищим, а саме, 83,7 %.

Зниження кислотності відпрацьованих мастил методом адсорбційного очищення пояснюється взаємодією позитивно заряджених центрів МС з негативно зарядженими молекулами нафтових кислот та сульфопохідних, що утворюються в результаті окиснення («старіння») мастил.

Таким чином, МС можуть бути рекомендовані для зниження кислотності трансформаторних, гідравлічних та моторних мастил (Додаток 9 «Акт дослідного випробування зразків магнітного нанокompозиційного сорбенту MCSp-7 для зниження кислотності олив», «Акт впровадження дослідного зразка – партії магнітного нанокompозиційного сорбенту – MCSp-7 для зниження кислотності турбінної оливи ТП22»).

7.1.2 Очищення біодизельного палива

З метою забезпечення відповідності основних показників якості європейським нормативним документам біодизельне паливо виробництва ORLEN GROUP (Poland) було очищене методом адсорбції на магнітному композиційному сорбенті MCSp-7. Технологічні параметри процесу адсорбції: доза сорбенту – 10 %, температура – 20 °С, тривалість – 60 хв. Після інтенсивного перемішування магнітний нанокompозиційний сорбент MCSp-7 виділявся від очищеного дизельного палива методом магнітної сепарації. Аналіз якості біодизельного палива до та після очищення виконано в незалежній європейській лабораторії I-Petrol, свідоцтво про акредитацію № АВ 1653 PCA (м. Катовіце, Польща).

В результаті адсорбційного очищення (таблиця 7.2) було забезпечено відповідність якості біодизельного палива нормативам EN, зокрема: зростання цитанового числа, збільшення за модулем температури помутніння та зниження температури дистиляції, зменшення вмісту сірки.

Вочевидь, очищення біодизелю забезпечує адсорбцію жирних кислот, моно- та дигліцеридів жирних кислот та амінокислот, що містять гетеро атоми (сірку S). Вилучення вказаних забруднень з палива базується на взаємодії полярних молекул кислот та їх похідних з активними позитивно зрядженими центрами МС та на утворенні водневих зв'язків між Si–O, Al–O і Fe–O з вуглеводневим ланцюгом молекул органічних полютантів.

Отже, адсорбційне очищення біодизелю МС на основі сапоніту забезпечує покращення основних показників якості палива та їх відповідність

європейським стандартам. Технологія адсорбційного очищення біодизельного палива МС на мінеральній основі може бути рекомендована для промислового впровадження.

Таблиця 7.2

Характеристика біодизельного палива

Показник		Одиниці виміру	До очищення	Після очищення	Вимоги	Нормативний документ
Фракція						EN 3405:2012
a	<250 °C	% (V/V)	33,0	39,1	≤ 65	
b	<350 °C	% (V/V)	82,6	94,4	≥ 85	
c	95 % дистиляту до T, °C	°C	384,6	358,4	≤ 360	
Густина при 15 °C		кг/м ³	836,4	831,3	820-845	EN 12185:2002
Цитанове число		–	52,8	53,4	≥ 46	EN 4264:2010A 2013-07
Температура запалу		°C	66,0	57,5	>55	EN 2719:2016-08
Температура помутніння (GFPP)		°C	-14,0	-16,0	≤ 0	EN 115: 2015-09
Вміст води		мг/кг	57	55	max 200	EN 12937:2005
Вміст завислих частинок		мг/кг	<12	<12	≤ 24	EN 12662:2014
Вміст сірки		мг/кг	31,5	7,6	≤ 10	EN 20846:2012
Вміст метилових ефірів жирних кислот (FAME)		% (V/V)	2,98	1,23	≤ 7	EN 14078:2014

7.2 Синтез композиційних сорбентів MCSp-7-MoS₂

Композиційні сорбенти на основі природних глинистих мінералів та магнетиту, перевагою яких є можливість їх швидкого вилучення методом магнітної сепарації після завершення процесу сорбції, мають високу сорбційну активність відносно поллютантів різного генезису. Тим не менш, збільшення

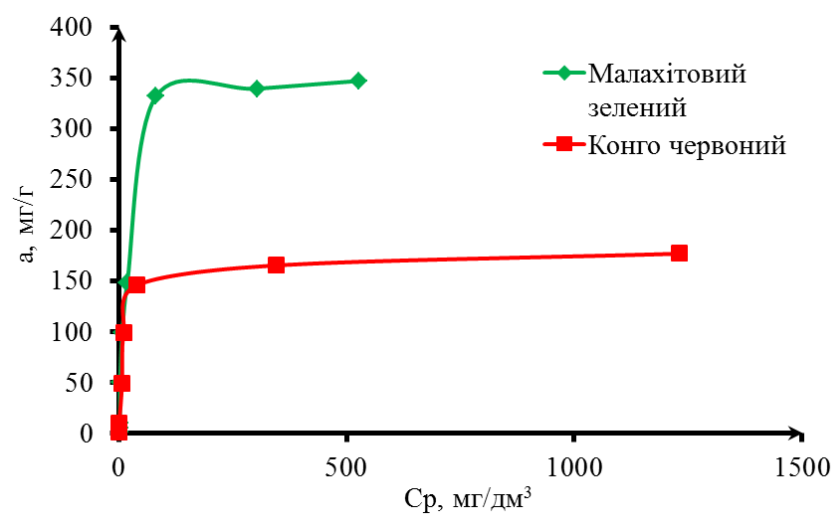
сорбційної ємності є вкрай важливою та буде постійно актуальною задачею при створенні будь-яких сорбентів для вилучення різноманітних забруднювачів з водних середовищ.

З метою покращення адсорбційних характеристик вже створених магнітних композиційних сорбентів, а саме МС на основі сапоніту, MCSp-7 було модифіковано нанорозмірним MoS_2 (розмір частинок від 3 до 50 нм [170]), також методом просочення глинистої матриці (розділ 2, пункт 2.4.2) [171].

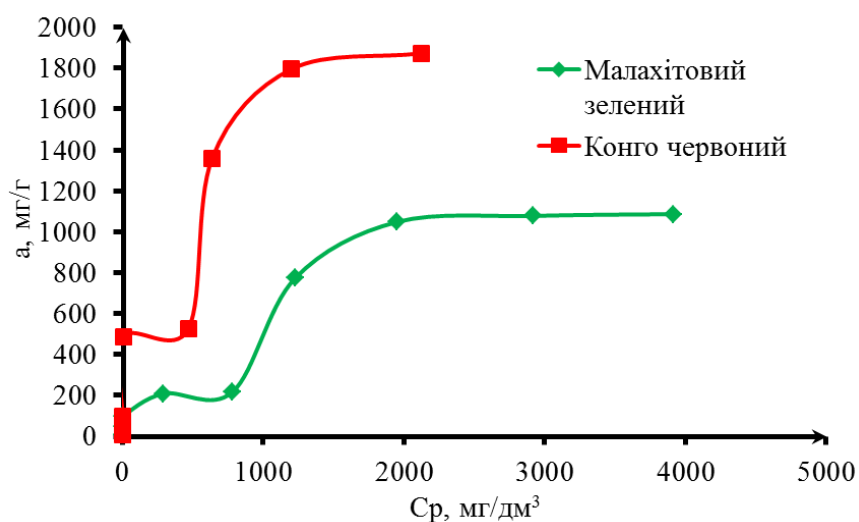
На рисунку 7.3 представлено ізтерми адсорбції барвників малахітового зеленого і конго червоного MCSp-7 (а), MCSp-7- MoS_2 в умовах денного освітлення (б) та за його відсутності (в). Як видно з рисунку 7.3, максимальна сорбційна ємність композиційного сорбенту MCSp-7- MoS_2 в умовах денного освітлення відносно малахітового зеленого становить 1086 мг/г і значно перевищує сорбційну ємність MCSp-7, яка відповідає 347 мг/г. При вилученні конго червоного з водних розчинів сорбційна ємність магнітного сорбенту модифікованого MoS_2 виявилась в 10 разів більшою порівняно з МС.

В умовах відсутності видимого світла сорбційна ємність MCSp-7- MoS_2 порівняно з MCSp-7 відносно органічних барвників є більшою, ніж адсорбція у видимому світлі: на 19,3 % перевищує адсорбцію малахітового зеленого та в 4 рази вилучення конго червоного. Тобто, спостерігається значне збільшення сорбційної активності MCSp-7 модифікованого MoS_2 відносно забруднювача аніонного типу, що пояснюється як фотокаталітичною активністю MoS_2 у видимому діапазоні, так й більшою кількістю позитивно заряджених центрів [170].

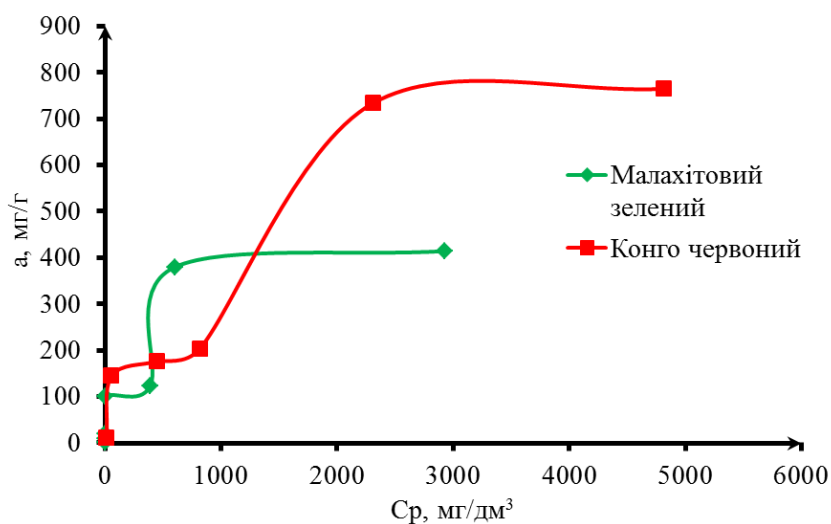
Отже, введення до складу МС додаткових нанорозмірних модифікаторів, що забезпечують вдосконалення пористої структури, створення активних центрів адсорбції та набуття додаткових фізико-хімічних властивостей сприяє покращенню їх функціональних технологічних властивостей.



а



б



в

Рис. 7.3 Ізтерми адсорбції барвників малахітового зеленого і конго червоного MCSp-7 (а), MCSp-7-MoS₂ в умовах денного освітлення (б) та за його відсутності (в)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

На основі проведених випробувань MCSp-7 в процесах регенерації мастил, очищення біодизельного палива та за результатами досліджень адсорбційних властивостей композиційних сорбентів, модифікованих MoS₂, можна зробити наступні висновки:

- встановлено високу ефективність застосування MCSp-7 для регенерації мастил та очищення біодизельного палива та показано, що його застосування дозволяє доводити показники якості до європейських вимог;
- винайдено, що регенерація відпрацьованих мастил MCSp-7 призводить до зниження КЧ, що відповідає нормативам. На підставі результатів проведених напіпромислових випробувань розроблені рекомендації до розширеного промислового впровадження сорбентів MCSp-7;
- введення до складу MCSp-7 додаткового нанорозмірного модифікатору MoS₂ забезпечує збільшення сорбційної ємності магнітного нанокompозиту по відношенню до катіонних барвників на 20 %, а аніонних – в 4 рази, що обумовлено фотокаталітичною активністю доданого MoS₂ та збільшенням кількості позитивно заряджених центрів адсорбції.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 України: МПК(2006.01) B01J 20/02; МПК(2006.01) C01G49/08. Квашук В.В., Макарчук О.В., Донцова Т.А., Куліков Л.М. № у 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, проведення досліджень).
2. Квашук В.В., Макарчук О.В. Адсорбційна очистка відпрацьованого масла магнітокерованими глинистими сорбентами. Матеріали VI

- Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 52.
3. Макаrchук О.В., Кримець Г. В. Очистка відпрацьованого масла магнітокерованими сорбентами. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали III Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р. Шостка, 2016. С. 78.
 4. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А. (2017). Сорбційні властивості композиційних сорбентів Сапоніт-Fe₃O₄-MoS₂. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи*: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф., м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 8.
 5. Makarchuk O., Dontsova T., Kulikov L., Kvashuk V. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies: materials of III Ukrainian-Polish scientific conference*, c. Kyiv, 12-14 december 2017 year. Kyiv, 2017. P. 173.
 6. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Очищення біодизельного палива магнітним наноконпозиційним сорбентом на мінеральній основі. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 7–8.
 7. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Наноконпозиційні сорбційні матеріали. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 17.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу наукову і прикладну задачу створення нового класу ефективних магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі, які володіють високими сорбційними властивостями по відношенню до поллютантів різного генезису (барвників, ПАР та поліфосфатів) та сприйнятливими магнітними характеристиками для швидкого їх вилучення з водних систем, що очищуються, магнітною сепарацією. На підставі проведених фізико-хімічних досліджень отриманих МС та встановлених закономірностей сорбції барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів з водних систем створеними наноконпозитами, досліджень процесу вилучення відпрацьованих сорбентів з водного середовища магнітною сепарацією з їх подальшими регенерацією та утилізацією можна зробити наступні висновки:

1. Обґрунтовано та запропоновано створення МС методом просочення, в результаті якого утворюються мезопористі наноконпозити з бімодальним розподілом за розміром пор (4-5 нм і 12-13 нм) та утворюється нанорозмірний (5-10 нм) магнітний модифікатор у вигляді однодоменних частинок.

2. Виявлено, що перебіг сорбційних процесів з використанням синтезованих магнітних наноконпозиційних сорбентів супроводжується синергетичним ефектом, пов'язаним з утворенням великої кількості активних адсорбційних центрів на поверхні пор глини внаслідок стабілізації наноманетиту Fe_3O_4 на мінеральній матриці та з утворенням мезопористої структури сорбентів, співмірною з розміром молекул поллютантів.

3. Математичним моделюванням кінетики та процесу адсорбції виявлено механізм адсорбції для кожного з видів поллютантів: лімітуючою стадією для всіх поллютантів є міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії (корелюється з моделлю псевдо-другого порядку). Додатково виявлено, що кінетику адсорбції ПАР вдало описує й дифузійна модель Бойда-Адамсона. Це дозволяє

припустити, що на адсорбцію ПАР також впливає дифузія в середині пористої структури МС. Основні термодинамічні характеристики, такі як зміна енергії Гіббса, ентальпії та ентропії, вказують на фізичну природу адсорбції барвників, ПАР та поліфосфатів.

4. За результатами оптимізації складу магнітних наноконпозиційних сорбентів методом Паретто доведено, що раціональна кількість магнітного нанорозмірного модифікатору у складі МС становить 4-7 %. Розроблено математичну модель статичної та динамічної роботи адсорбера, використання якої обумовлює цільове варіювання технологічними (режимними) та конструкційними (апаратними) параметрами процесу очищення СВ сорбентами МС.

5. Доведено, що магнітна сепарація забезпечує ефективне відділення відпрацьованого сорбенту від очищеної води: при відділенні композитів з вмістом магнетиту 7 % в магнітному модулі мутність води відповідала вимогами до скиду до каналізації через 5 хвилин, до питної води – через 10-30 хвилин. При цьому досягнуто зниження вологості осадів відпрацьованих сорбентів приблизно в 4,5 рази у порівнянні зі типовим відстоюванням. На підставі цих досліджень запропоновано конструкцію магнітного відстійника та алгоритм розрахунку його технічних характеристик.

6. Представлено принципову схему сорбційного очищення промислових стічних вод контактним методом з використанням МС. Розраховано техніко-економічні показники процесу (собівартість очищення 1 м³ води – 2,11 грн, рентабельність – 214 %, термін окупності – 0,67 роки). Зразки МС були випробувані в умовах, наближених до промислового застосування, і можуть бути рекомендовані до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від політантів різного генезису. Розроблено і доведено правомірність рекомендацій з технологічно ефективних, економічно вигідних та екологічно безпечних способів утилізації відпрацьованих МС у формі керамічної цегли або клінкерних мінеральних добавок для бетону.

7. Показано перспективність використання магнітних наноконпозиційних сорбентів для регенерації відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива.

8. Виявлено, що модифікація МС нанорозмірним MoS_2 надає їм додаткових фотокаталітичних властивостей і сприяє покращенню фізико-хімічних та функціональних властивостей наноконпозитів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. [Чинний від 2014-10-23]. Вид. офіц. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 30 с.
2. Wawrzekiewicz M. Anion exchange resins as effective sorbents for acidic dye removal from aqueous solutions and wastewaters. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012. № 30. P. 507–523.
3. Shuang C. D. Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes. *Water Res.* 2012. № 46. P. 4417–4426.
4. Iram M. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *J. Hazard. Mater.* 2010. № 181. P. 1039–1050.
5. Rafatullah M. Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 2010. № 177. P. 70–80.
6. Венгржановський В. А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників). Хмельницький: Вид-во ХНУ, 2004. 199 с.
7. Чешкова А. В. Химические технологии и оборудование трикотажного отделочного производства. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2008. 114 с.
8. Wang L. K., Hung Y., Lo H. Waste treatment in the Process Industries. Taylor & Francis Group, 2006. 622 p.
9. Pal A. Pan S., Saha S. Synergistically improved adsorption of anionic and crystal violet on chitosan hydrogel beads. *Chem. Eng. J.* 2013. № 217. P. 426–434.
10. Amirianshoja T., Junin R., A. Idris. Comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *J. of Petroleum Science and Engineering.* 2013. № 101. P. 21–27.

11. Mortazavi S., Farmany A. High adsorption capacity of MWCNTs for removal of anionic surfactant SDBS from aqueous solutions. *J. of Water Supply: Research and Technology*. 2016. № 65. P. 160–166.
12. Ebrahimi A., Ehrampoosh M., Samaei M. Survey on removal efficiency of linear alkylbenzene sulfonate in Yazd stabilization pond. *Int J Env Health Eng*. 2015. № 4. P. 1–5.
13. Gan F., Luo Y., Hang X. Heterocoagulated clay-derived adsorbents for phosphate decontamination from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 2016. № 166. P. 23–30.
14. Chen J., Yan L., Yu H. Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous. *Chemical Engineering Journal*. 2016. № 287. P. 162–172.
15. Nawar N., Ahmad M., Said W. Adsorptive Removal of Phosphorous from Wastewater Using Drinking Water Treatment-Alum Sludge (DWT-AS) as Low Cost Adsorbent. *American Journal of Chemistry and Application*. 2015. № 2(6). P. 79–85.
16. Yao Y., Gao B., Inyang M. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. № 190. P. 501–507.
17. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
18. Churchley J. H., Greaves A. J., Hutchings M. G. A chemometric approach to understanding the bioelimination of anionic, water-soluble dyes by a biomass. *J. Soc. Dyers Colour*. 2000. № 116. P. 279–284.
19. Goncalves I. M. C., Gomes A., Bras R. Biological treatment of effluent containing textile dyes. *J. Soc. Dyers Colour*. 2000. № 116. P. 393–397.
20. Metosh-Dickey C., Davis T. M., McEntire C. A. COD, color and sludge reduction using immobilized bioreactor technology. *Textile Chem. Color. Am. D*. 2000. № 32. P. 28–31.

21. Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant. *J. Soc. Dyers Colour.* 2000. № 116. P. 352–359.
22. Marzinkowski J. M., Clewe B. Wasserkreislaufführung durch Membranfiltration der farbigen Abwasser. *Melliand Textil.* 1998. № 79. P. 174–177.
23. Diaper C., Correia V. M., Judd S. J. The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: an aconomic assessment. *J. Soc. Dyers Colour.* 1996. № 112. P. 270–280.
24. Cooper P. Removing clour from dyehouse wastewaters – a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Colour.* 1993. № 109. P. 97–100.
25. Wang L. K., Yapijakis C., Li Y. Wastewater treatment in soap and detergent industry. *OCEESA J.* 2003. № 20(2). P. 63–66.
26. Wayt L. K., Wilson D. J. Soil clean-up by in-situ surfactant flushing II: theory of miscellar solubilization. *Separ. Sci. Technol.* 1989. № 24. P. 905–907.
27. Martin D. F., Dooris P. M., Sumpter D. Environmental impacts of phosphogypsum vs. borrow pits in roadfill construction. *J. Environ. Sci. and Health.* 2001. № 36(10). P. 1975–1985.
28. Nawghare P., Rao N. N., Bejankiwar R. Treatment of phosphoric acid plant wastewater using Fenton’s reagent and coagulants. *J. Environ. Sci. and Health.* 2001. № 36(10). P. 2011–2024.
29. McGrath J. W., Quinn J. P. Phosphate Removal: a Novel Approach. *Report of Biology and Biochemistry, Queen’s University Belfast.* 2002. P. 678–683.
30. Hung Y., Gubba S., Lo H. H. Application of wetland for wastewater treatment. *OCEESA J.* 2003. № 20(1). P. 41–46.
31. Priyantha N., Pereira S. Removal of phosphate, sulfate and colored substances in wastewater effluents using Feldspar. *Water Res. Mgnt.* 2000. № 14(6). P. 417–423.
32. Longli B., Ning G., Jiadong L. The competitive adsorption of pharmaceuticals on granular activated carbon in secondary effluent. *Desalination and Water Treatment.* 2016. № 57. P. 1–10.

33. Syafalni S. Sing S., Zawawi M. Sorption of dye wastewater by using natural zeolite, anionic-cationic surfactant modified zeolite and cationic surfactant modified zeolite. *World Applied Sciences J.* 2014. № 32(5). P. 818–824.
34. Koner S., Pal A., Adak A. Cationic surfactant adsorption on silica gel and its application for wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment.* 2010. № 57. P. 1–8.
35. Rafique A. et al. Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina. *Journal of Chemistry.* 2013. № 2013. P. 1–8.
36. Ismadji S., Soetaredjo F. E., Ayucitra. A. Clay materials for environmental remediation. New York: Springer, 2015. 131 p.
37. Mishra A. Advances in application of natural clay and composites in removal of biological, organic and inorganic contaminants from drinking water: a review. *Materials, Science and Engineering.* 2011. P. 1–17.
38. Макаrchук О. В., Донцова Т. А. Сорбційне вилучення барвників з води наноконпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології.* 2015. № 2(17). С. 62-72.
39. Makarchuk O., Dontsova T., Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *IEEE.* 2017. P. 263-268.
40. Tabak A. et al. Adsorption of reactive red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. № 85. P. 1199–1207.
41. Kurniawan A. et al. Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. № 142. P. 184–193.
42. Toor M., Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *J Chem. Eng.* 2012. № 187. P. 79–88.
43. Bouzid S. et al. Removal of orange II by phosphonium-modified algerian bentonites. *Chem. Eng. Commun.* 2015. № 202. P. 520–533.

44. Sales P. F. et al. Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on natural and acid- treated clays. *J. Environ. Manage.* 2013. № 130. P. 417–428.
45. Zhang G., Liu G., Guo Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto hydrochloric acid-modified rectorite. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2011. № 26. P. 817–822.
46. Chen D. et al. Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chem. Eng. J.* 2011. № 171. P. 1150–1158.
47. Djelloul B., Tabet A. Removal of anionic dye by natural Algerian montmorillonit. *Environmental analytical chemistry.* 2015. № 2:2. P. 1–6.
48. Jourvand M. et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using modified clay. *J. Bas. Res. Med. Sci.* 2015. № 2(1). P. 32–41.
49. Shiau Ch., Pan Ch. Adsorption of basic dyes from aqueous solution by various adsorbents. *Separation science and technology.* 2004. № 39(8). P. 1733–1750.
50. Rahman A., Urabe T., Kishimoto N. Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environ. Sci.* 2013. № 17. P. 270–278.
51. Tahir S. S., Naseem R. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere.* 2006. № 63. P. 1842–1848.
52. Toor M., Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* 2012. № 187. P. 79–88.
53. Lian L., Guo L., Guo C. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard Mater.* 2009. № 161. P. 126–131.
54. Nwokem N. C., Nwokem C. O., Ayuba A. A. Evaluation of adsorptive capacity of natural and burnt kaolinitic clay for removal of Congo red dye. *Arch. Appl. Sci. Res.* 2012. № 4. P. 939–946.
55. Tahir H., Hammed U., Sultan M. Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. *Afr. J. Biotechnol.* 2010. № 9. P. 8206–8214.

56. Gunay A. et al. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*. 2013. № 19. P. 757–768.
57. Hernandez K. A., Solache-Rios M., Diaz-Nava M. C. Removal of Brilliant Blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water Air Soil Pollut.* 2013. № 224. P. 1562–1574.
58. Almazan-Sanchez P. T., Linares-Hernandez I., Solache-Rios M. J. Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. *Water Air Soil Pollut.* 2016. № 227. P. 100–113.
59. Zhao Y., Xue Z., Wang X. Adsorption of Congo Red onto lignocellulose/montmorillonite nanocomposite. *J. of Wuhan University of Tech.-Mater. Sci. Ed.* 2012. № 27. P. 931–938.
60. Mahdavinia G., Massoumi B., Jalili K. Effect of sodium montmorillonite nanoclay on water absorbency and cationic dye removal of carrageenan-based nanocomposite superabsorbents. *J. Polym. Res.* 2012. № 19. P. 9947–59.
61. Kyzas G., Peleka E., Deliyanni E. Nanocrystalline Akaganeite as Adsorbent for Surfactant Removal from Aqueous. *Materials Horizons*. 2013. № 6. P. 184–197.
62. Harutyunyan L., Pirumyan G. Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolites. *Chemistry and Biology*. 2015. № 1. P. 21–28.
63. Priti R., Hemangi D. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) from aqueous solution by using alumina. *J. Environ. Res. Develop.* 2012. № 7. P. 851–862.
64. Sanchez-Martin M., Dorado M., Hoyo C. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. of Hazardous Materials*. 2008. № 150. P. 115–123.
65. Співак В. В. Сорбція полютантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовим глинами: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.21 / Нац. тех. ун-т «КПІ». К., 2013. 26 с.

66. Tanyol M., Yonten V., Demir V. Removal of phosphate from aqueous solutions by chemical- and thermal-modified bentonite clay. *Water Air Soil Pollut.* 2015. № 269. P. 1-12.
67. Rahni S., Mirghaffari N., Rezaei B. Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using a New Modified Bentonite-Derived Hydrogel. *Water Air Soil Pollut.* 2014. № 1916. P. 1-12.
68. Ioannou Z., Dimirkou A., Ioannou A. Phosphate Adsorption from Aqueous Solutions onto Goethite, Bentonite, and Bentonite–Goethite System. *Water Air Soil Pollut.* 2013. № 1374. P. 1-14.
69. Osalo T., Merufinia E., Saatlo M. Phosphorus Removal from Aqueous Solutions by Bentonite: Effect of Al_2O_3 . *Journal of Civil Engineering and Urbanism.* 2013. № 3. P. 317-322.
70. Gao Y., Chen N., Hu W. Phosphate removal from aqueous solution by an effective clay composite material. *J. Solution Chem.* 2013. № 42. P. 691-704.
71. Xie F. Wu F., Liu G. Removal of Phosphate from Eutrophic Lakes through Adsorption by in Situ Formation of Magnesium Hydroxide from Diatomite. *Environmental Science and Technology.* 2014. № 48. P. 582-590.
72. Chmielewska E., Hodossyova R., Bujdos M. Kinetic and Thermodynamic Studies for Phosphate Removal Using Natural Adsorption Materials. *Pol. J. Environ. Stud.* 2013. № 22(5). P. 1307-1316.
73. Dankova Z., Moskoviakova A., Dolinska S. Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite. *Desalination and Water Treatment.* 2013. № 52 P. 28-30.
74. Temuujin J. et al. Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. № 81 P. 688-693.
75. Sennour R. et al. Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2009. № 43 P. 503-506.
76. Owabor C. N., Ono U. M., Isuekevbo A. Enhanced sorption of naphthalene onto a modified clay adsorbent: effect of acid, base and salt modifications of clay on sorption kinetics. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2012. № 2 P. 330-335.

77. Guegan R. et al. Nonionic organoclay: a 'swiss army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 437. P. 71–79.
78. Shah K. J. et al. Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. № 407. P. 493–499.
79. Sandy M. V. et al. Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using laboratories-modified bentonite (organo-bentonite). *Front. Chem. Sci. Eng.* 2012. № 6. P. 58–66.
80. Zhou C. H. et al. Paper like composites of cellulose acetate-organo montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water. *Chem. Eng. J.* 2012. № 209 P. 223–234.
81. Orolinova Z., Mockovciakova A. Effect of Magnetic Modification on the Sorption Properties of Natural Bentonite. *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants.* 2008. P. 295–300.
82. Makarchuk O. V., Dontsova T. A., Astrelin I. M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters.* 2016. № 11:161. P. 1-7.
83. Ambashta R. D., Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance: a review. *J. of Hazardous Materials* 2010. № 180. P. 38–49.
84. Sivashankar R. et al. Magnetic composite an environmental super adsorption for dye sequestration – a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management.* 2014. № 4. P. 1–14.
85. Yavuz C. T. et al. Magnetic separations: from steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science.* 2009. № 64. P. 2510–2521.
86. Makarchuk O. V., Dontsova T. A., Perekos A. E. Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base. Springer International Publishing. 2017. № 195. P. 705-719.
87. Ormerod J., Constantinides S. Bonded permanent magnets: current status and future opportunities. *J. Appl. Phys.* 1997. № 81(1). P. 4816–4820.

88. Zhu Z. Q., Howe D. Halbach permanent magnet machines and applications: a review. *Electric Power Appl.* 2001. № 148(4). P. 299–308.
89. Zemulka V. P., Straka P., Mucha P. A magnetic filter with permanent magnets on the basis of rare earths. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. № 268(4). P. 219–226.
90. Iwashita Y. et al. Strong variable permanent multipole magnets. *Trans. Appl. Supercond.* 2008. № 18(2). P. 957–960.
91. Li X. L. et al. The investigation of capture behaviors of different shape magnetic sources in the high-gradient magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. № 311(2). P. 481–488.
92. Sun J. et al. Magnetic nanoparticles separation based on nanostructures. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. № 312(2). P. 354–358.
93. Clime L. et al. Magnetic nanocarriers: from material design to magnetic manipulation. *Int. J. Nanotechnol.* 2008. № 5(9-12). P. 1268–1305.
94. Giang T., Sreearunothai P. Magnetic Particles for Phosphorus Adsorption in Simulated Phosphate Solution. *4th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications.* 2015. № 82. P. 144-148.
95. Latham A. H., Williams M. E. Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* 2008. № 41(3). P. 411–420.
96. Pathak A. et al. Synthesis of nano-sized metal oxide powders and their application in separation technology. *J. Ind. Chem. Soc.* 2003. № 80(4). P. 289–296.
97. Sharma Y. C. et al. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* 2009. № 30(6). P. 583–609.
98. Makarchuk O. V. et al. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials.* 2017. № 2017. P. 1-7.
99. Galindo-Gonzalez C. et al. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles. *Langmuir.* 2005. № 21(10) P. 4410–4419.
100. Gupta V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manage.* 2009. № 90. P. 2313–2342.

101. Nguyen T. A, Juang R. S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review. *Chem. Eng. J.* 2013. № 219. P. 109–117.
102. Макаrchук О. В. та ін. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2015. № 4/10(76). С. 13–20.
103. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies.* 2016. № 13. P. 121-130.
104. Xie L. et al. Application of functionalized magnetic nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. № 406. P. 377–399.
105. Istratie R. et al. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic oxide/carbon nanocomposites. *Arabian J. of Chemistry.* 2016. № 2. P. 1–19.
106. Tao J. H., Ahang F., Yue Q. F. Magnetic mesoporous carbon: efficiently reusable adsorbent for ionic liquid [Bmim]Cl from aqueous. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2015. № 74. P. 834–843.
107. Wang T. et al. Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants. *Adsorption.* 2012. № 18. P. 439–444.
108. Feng L. et al. Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J. of Hazardous Materials.* 2012. № 217-218. P. 439–446.
109. Kokate M., Garadkar K. One pot synthesis of magnetite-silica nanocomposites: applications as tags, entrapment matrix and in water purification. *J. of Materials Chemistry.* 2013. № 1. P. 2022–2029.
110. Ma J., Zhu Z., Chenetal B. One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. *J. of Materials Chemistry.* 2013. № 1 (15). P. 4662–4666.
111. Horst M. F., Lassalle V., Ferreira M. L. Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and anthraquinonic dyes. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2015. № 9(5). P. 746–769.

112. Thach C. V., Hai N. H., Chau N. Size controlled magnetic nanoparticles and their drug loading ability. *J. of the Korean Physical Society*. 2008. № 52(5). P. 1332–1335.
113. Kim B. C. et al. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes. *J. of Hazardous Materials*. 2011. № 192(3). P. 1440–1447.
114. Girginova P. I. et al. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water. *J. of Colloid and Interface Sci*. 2010. № 345(2). P. 234–240.
115. Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*. 2006. № 12. P. 185–204.
116. Qin D. et al. Adsorption of ferrous ions onto montmorillonites. *Applied Surface Science*. 2015. № 333. P. 170–177.
117. Lashkhi V. L. et al. Acid number – a universal criterion of the efficiency of motor oils. *Chem. And Technol. of Fuels and Oils*. 2002. № 38. P. 396-398.
118. ДСТУ 32327-2013. Нефтепродукты. Определение кислотного числа потенциометрическим титрованием. [Действующий от 2013-11-22]. Изд. офиц. М.: Стандартинформ, 2014. 17 с.
119. Zeinalov E. B., Abbasov V. M., Alieva L. I. Petroleum acid corrosion. *Petroleum Chemistry*. 2009. № 49. P. 185-192.
120. Vera C. et al. Adsorption in biodiesel refining – a review. *Biodiesel. Feedstocks and Processing Technologies*. 2011. № 65. P. 427-458.
121. Osman W. S. I., Dafaalla A. A. Reduction total acid number (TAN) of some Sudanese crude oils by zeolite and clays. *Int. J. of Chemical and Petroleum sciences*. 2015. № 1(1). P. 8-16.
122. Saad O. M., Asmelseed G. A., Hamid A. H. M. Separation of naphthenic acid from sudanese crude oil using local activated clays. *J. of Appl. And Industrial Science*. 2014. № 2(1). P. 14-18.
123. Silva J. P., Senna L. F., Lago D. C. B. Characterization of commercial ceramic adsorbents and its application on naphthenic acids of petroleum distillates. *Materials Research*. 2007. № 10. P. 219-225.

124. Yi D., Huang H., Shi L. Desulfurization of model oil via adsorption by copper (II) modified bentonite. *Korean Chem. Soc.* 2013. № 34. P. 777-782.
125. Zhang A. et al. Improved processes to remove naphthenic. Technical report of California Institute of Technology. Publishing house of California Institute of Technology, 2005. 96 p.
126. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки. К.: Наукова думка, 1981. 208 с.
127. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка, 1975. 352 с.
128. Каталог минералов [Электронный ресурс] / Электрон. дан., 2015. URL: <http://www.catalogmineralov.ru> (дата звернення: 04.10.2016). Назва з екрану.
129. Nollet L. M. Handbook of water analysis. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. P. 219-252.
130. Schmitt T. M. Anaysis of surfactants. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 490-519.
131. Фейчук П. І. та ін. Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. №2. С. 400-405.
132. Thach C. V., Hai N. H., Chau N. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability. *Journal of the Korean Physical Society*. 2008. № 5(52). P. 1332–1335.
133. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі: пат. 91147 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макарчук О.В., Співак В.В., Астрелін І.М. № u 201315541; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12.
134. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 України: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т. А. № u 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.

135. Лобода П. І., Карасевська О. П., Троснікова І. Ю. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані. К.: Центр учбової літератури, 2017. 140 с.
136. Condon J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory. Amsterdam: Elsevier, 2006. 297 p.
137. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / А. С. Вячеславов, М. И. Еремова; МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах. М.: Изд-во МГУ, 2011. 65 с.
138. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. М: Мир, 1986. 490 с.
139. Elmoubarki R., Mahijoubi F. Z., Tounsadi S. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*. 2015. № 9. P. 16–29.
140. Gunay A., Ersoy B., Dikmen S. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic. *Adsorption*. 2013. № 19(2-4). P. 757–768.
141. Hernandez K., Solache M., Diaz-Nava C. Removal of Brilliant Blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water Air Soil Pollution*. 2013. № 224(5). P. 1–11.
142. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*. 2016. № 2. P. 1-9.
143. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical bulletin*. 2016. № 5(12). P. 515-523.
144. Krizhanovskaya O. O., Sinyaeva L. A., Karpov S. I. Kinetic models in the description of the sorption of fat-soluble physiologically active substances by highly ordered inorganic silicon-containing materials. *Sorption and Chromatographic processes*. 2014. № 4. P. 784–794.

145. Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. *Journal of American Chemical Society*. 1947. № 69(11). P. 2836–2848.
146. Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*. 2012. № 3. P. 38–45.
147. Appel C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*. 2003. №113. C. 77-93.
148. Боровик Е. С., Еременко В. В., Мильнер А. С. Лекции по магнетизму. М: Физматлит, 2005. 512 с.
149. Классен В. И. Намагничивание водных систем / за ред. Л. В. Швыркова. М.: Химия, 1982. 296 с.
150. Makarchuk O. V., Dontsova T. A., Astrelin I. M. Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Research bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”*. 2015. № 6. P. 109–114.
151. Kos’yan R., Podymov I., Kuznetsov S. Turbidimetric measuring o the suspended sediment concentration in the coastal zone. *Coastal engineering*. 1998. № 26. P. 2303–2316.
152. ДСТУ 3594.11-93. Глины формировочные. Метод определения влаги порошкообразных глин. [Действующий от 1993-10-01]. Изд. офиц. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. 41 с.
153. ДСТУ Б В. 2.7-80:2008. Цегла та камені силікатні. [Чинний від 2008-07-08]. Вид. офіц. К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2009. 21 с.
154. ДСТУ 8462-85. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. [Действующий от 1985-01-18]. Изд.

- офиц. М.: Государственный комитет СССР по делам строительства, 1987. 11 с.
155. ДСТУ Б В.2.7-214:2009. Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками. [Чинний від 2009-12-22]. Вид. офіц. К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2010. 43 с.
156. ДСТУ 4350:2004. Мастило. Методи визначення кислотного числа. [Чинний від 2004-11-28]. Вид. офіц. К.: Держспоживстандарт України, 2005. 12 с.
157. ДСТУ 32328-2013. Нефтепродукты и смазочные материалы. Определение кислотного и щелочного чисел титрованием с цветным индикатором. [Действующий от 2009-11-05]. Изд. офиц. М.: Стандартиформ, 2014. 12 с.
158. Goya G. F. et al. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of applied physics*. 2003. № 94. P. 3520-28.
159. Трепнел Б. Хемосорбція / пер. с англ. Ю. А. Эльтекова. М: Издательство иностранной литературы, 1958. 328 с.
160. Eren E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. № 166. P. 88–493.
161. Соболев И. М., Ствтников Р. Б. Выбор оптимальных параметров и задач со многими критериями. М: Дрофа, 2006. 175 с.
162. Макарьчук О. В., Донцова Т. А., Концевой А. Л. Анализ статистики и динамики адсорбции поллютантов различного генезиса магнитным нанокompозитом. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение*. 2017. № 2017/4(112). С. 22-27.
163. Магнітний відстійник: пат. 119810 України: МПК(2006) B03C 1/03; МПК(2006) B03C 1/08. Макарьчук О.В., Донцова Т.А., Мікульонок І.О. № 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.
164. Мікульонок І. О. Технологічні основи перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей: навч. посіб. К.: Політехніка, 2015. С. 26.

165. Масюткін Є. П., Просвіріна Е. В. Нові конструкції магнітних відстійників. *Наука і освіта*. 2010. № 6. С. 32-33.
166. Матеріали VII міжнародної конференції UkrCemFor 2017 Цементна промисловість. Найкращі практики. Перспективи розвитку. [Електронний ресурс] / Електрон. дан., 2017. URL: <http://www.ukrcement.com.ua/ru/novost/265-materialy-vii-mizhnarodnoi-konferentsii-ukrcemfor-2017-tsementna-promyslovist-naikrashchi-praktyku-perspertyvy-rozvytku.html> (дата звернення: 14.03.2017). Назва з екрану.
167. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макарьчук О.В., Донцова Т.А., Співак В. В. № u 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.
168. Круш П. В. Економіка підприємства: навч. посібник. К.: КНТ, 2009. 778 с.
169. Коваль Е. О., Богомолов М. С., Майер Э. А. Адсорбционная очистка отработанного трансформаторного масла с использованием промышленных монтмориллонитсодержащих сорбентов. *Известия Томского политехнического университета*. 2007. № 3. Р. 86–89.
170. Dontsova T. A., Kulikov L. M., Astrelin I. M. Adsorption-Photocatalytic Properties of Micronic and Graphene (2D) Nanoparticles of Molybdenum Dichalcogenides. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. № 39. Р. 132–137.
171. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 України: МПК(2006.01) B01J 20/02; МПК(2006.01) C01G49/08. Квашук В.В., Макарьчук О.В., Донцова Т.А., Куліков Л.М. № u 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9.
172. Масюткін Є. П., Просвірін В. І. Алгоритм розрахунку магнітних відстійників. *Наука і освіта*. 2011. № 2. С. 42-43.
173. Мікульонюк І. О. Механічні, гідромеханічні та масообмінні процеси та обладнання хімічної технології: підручник. К.: Політехніка, 2002. 302 с.

174. Иоффе И. Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: учебник. Л.: Химия, 1991. 352 с.
175. Голиков С. П., Просвирина Э. В., Авдеев Б. А. Кинетика очистки технических жидкостей в магнитных отстойниках. *Вісник НТУ «ХП»*. 2012. № 66 (972). С. 180–186.
176. Сливинская А. Г. Электромагниты и постоянные магниты. М.: Энергия, 1972. 248 с.
177. Сайт компании «ЛЭПКОС»: Каталог продукции «Магнитотвёрдые магнитные материалы. Бариевые и стронциевые магнитотвердые ферриты». [Электронный ресурс] / Электрон. дан., 2017. URL: <http://ferrite.ru/products/magnets/hardferrite> (дата звернення 14.02.2017). Назва з екрану.
178. Сайт компании ООО «Электромагнит»: Каталог продукции «Электромагниты» [Электронный ресурс] / Электрон. дан., 2017. URL: <http://electromagnit.ru/catalog/electromagnit> (дата звернення 21.11.2017) – Назва з екрана.

ДОДАТКИ

Додаток А

Дифрактограми МС та нативних глинистих мінералів

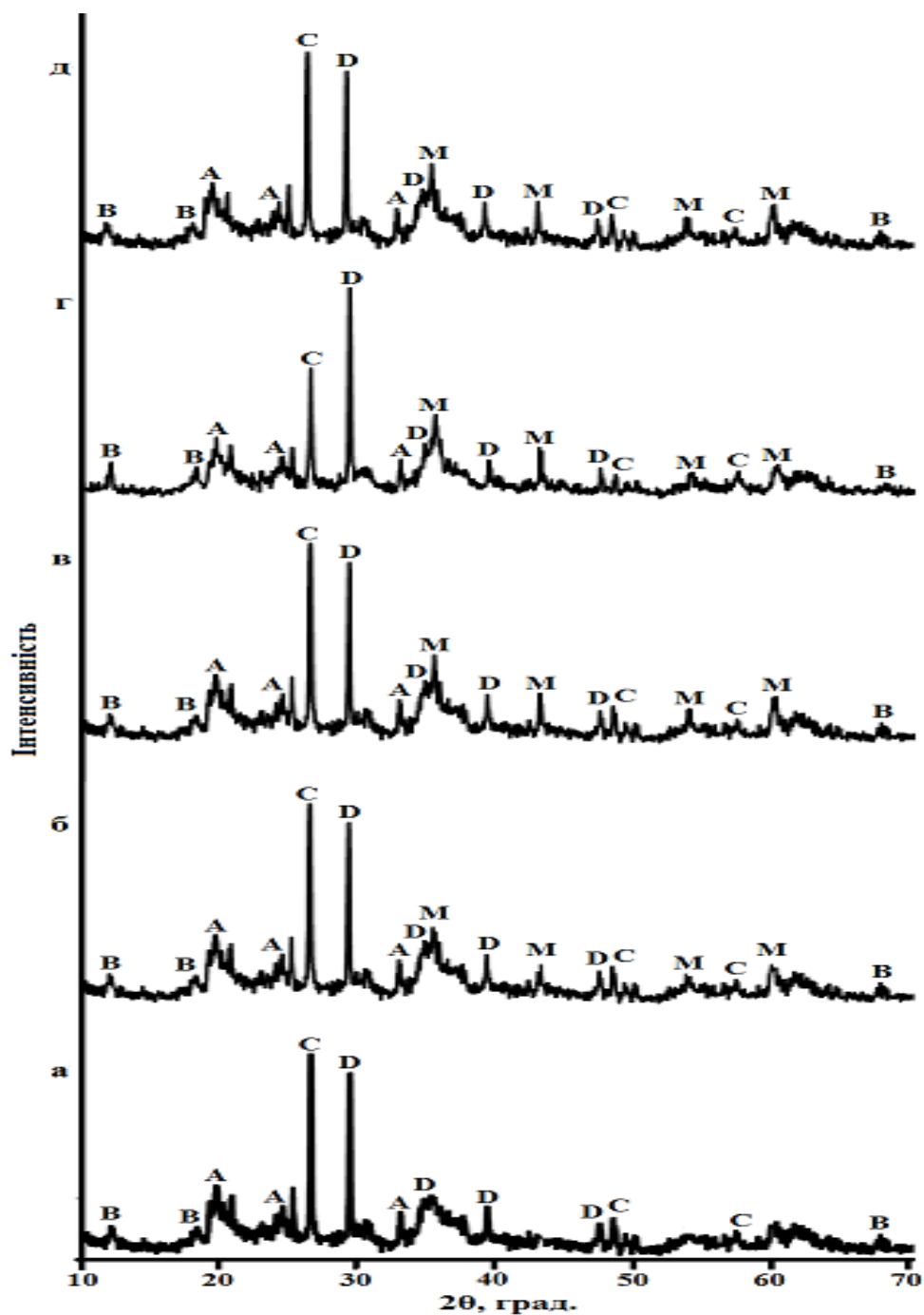


Рис. А.1 Дифрактограма сапоніту (а), MCSp-2 (б), MCSp-4 (в), MCSp-7 (г) і MCSp-10 (д): А – сапоніт $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; В – монтморилоніт $\text{NaMgAlSiO}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; С – кварц SiO_2 ; D – кальцит CaCO_3 ; М – магнетит Fe_3O_4

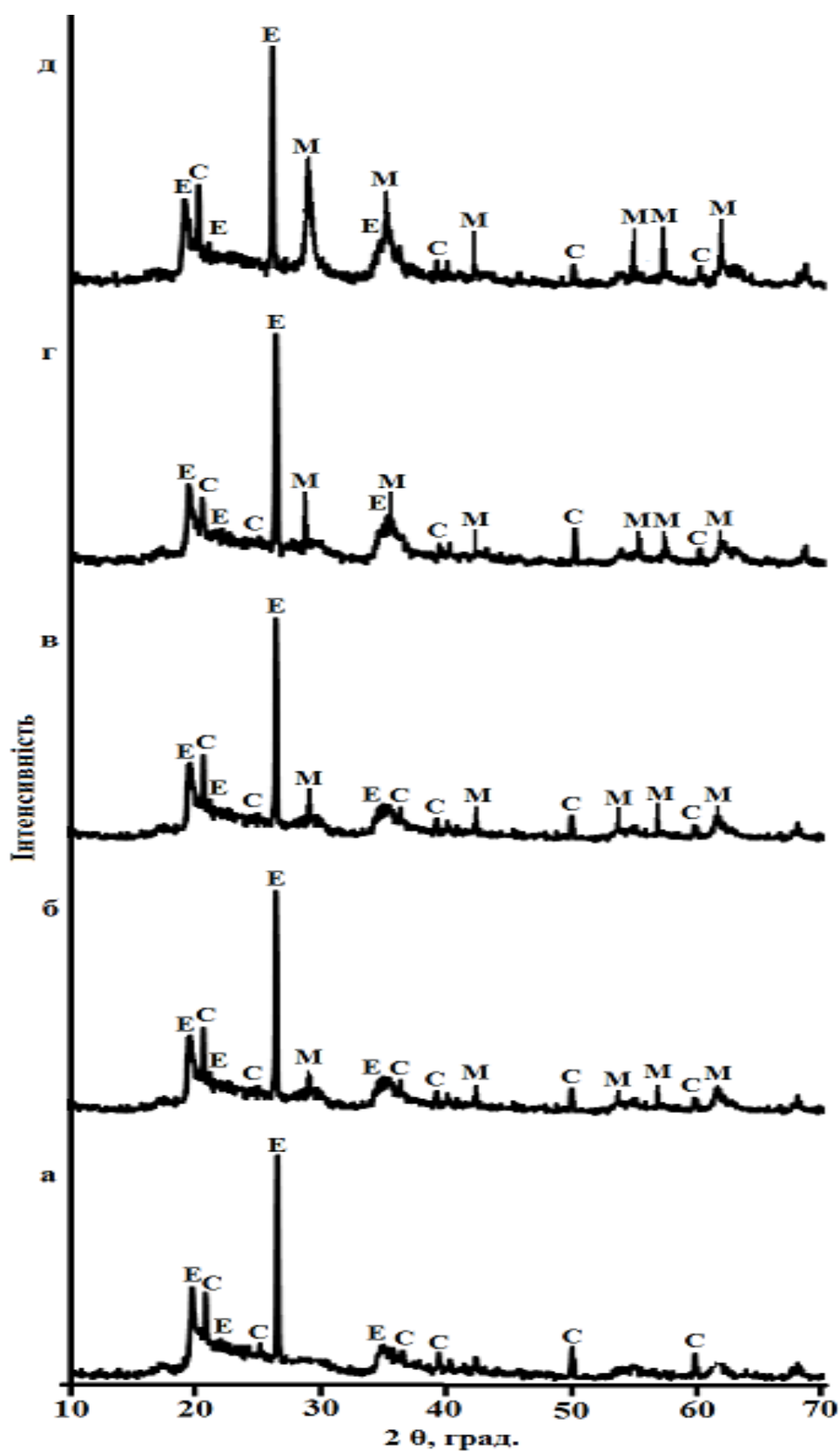


Рис. А.2 Дифрактограма палигорськіту (а), МСР-2 (б), МСР-4 (в), МСР-7 (г) та МСР-10 (д): Е – палигорськіт ($\text{Mg}_{0.669}, \text{Al}_{0.331})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; С – кварц SiO_2 ; М – магнетит Fe_3O_4

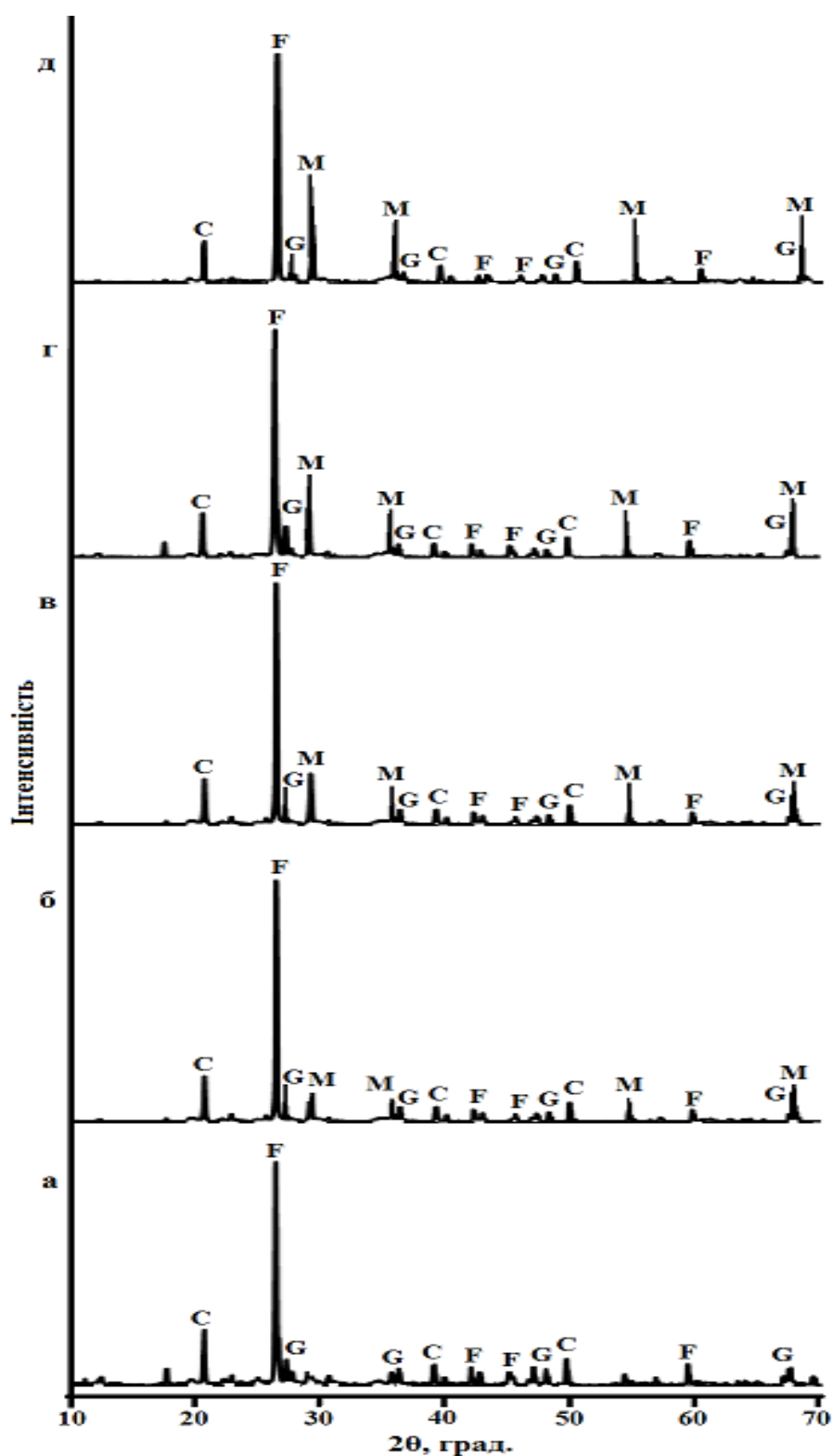


Рис. А. 3 Дифрактограма спонділової глини (а), MCSd-2 (б), MCSd-4 (в), MCSd-7 (г) та MCSd-10 (д): F – авгіт $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$; G – піюжиніт $(\text{Ca, Mg, Fe})(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$; C – кварц SiO_2 ; M – магнетит Fe_3O_4

Додаток Б

Дослідження заряду поверхні сорбентів

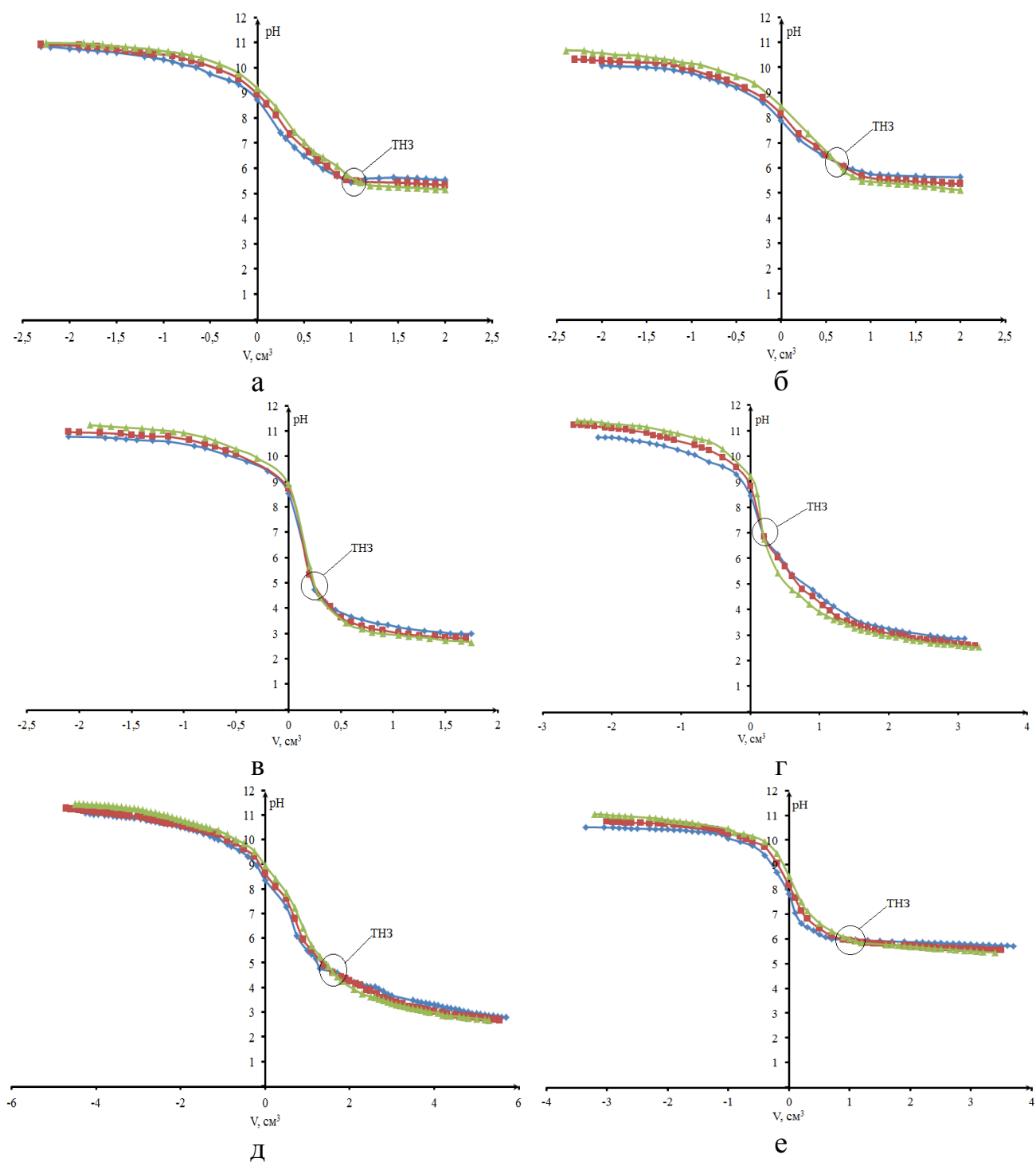


Рис. Б.1 Криві потенціометричного титрування розчинів фонового електроліта з вмістом різних сорбентів: сапоніт (а) і MCSp-7 (б), палигорськіт (в) і MCP-7 (г), спонділова глина (д), і MCSd-4 (е)

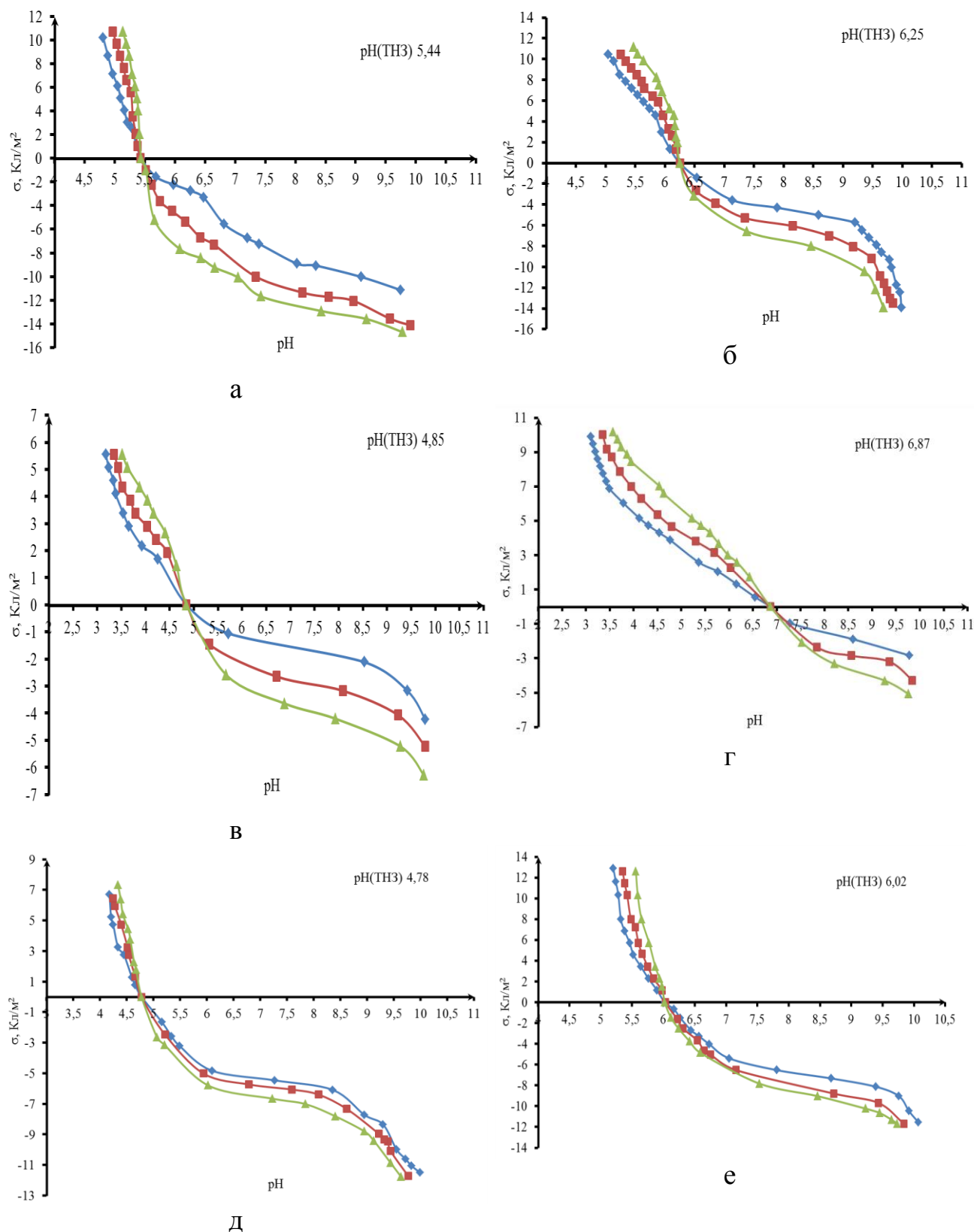
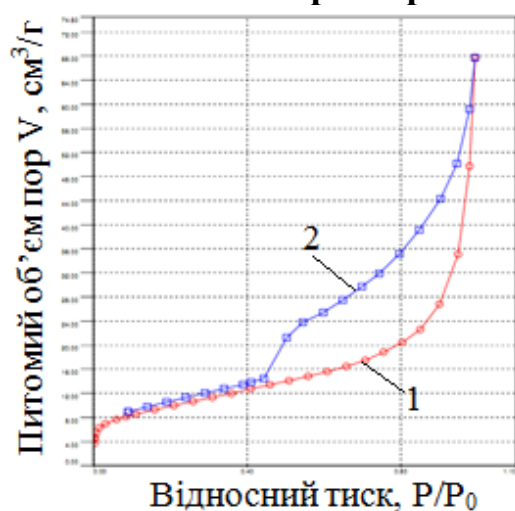
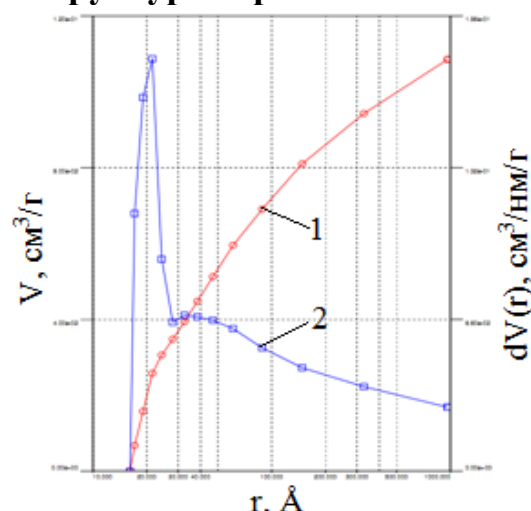


Рис. Б.2 Густина заряду поверхні як функція рН ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$): сапоніт (а) і MCSp-7 (б), палигорськіт (в) і MCP-7 (г), спонділова глина (д), і MCSd-4 (е)

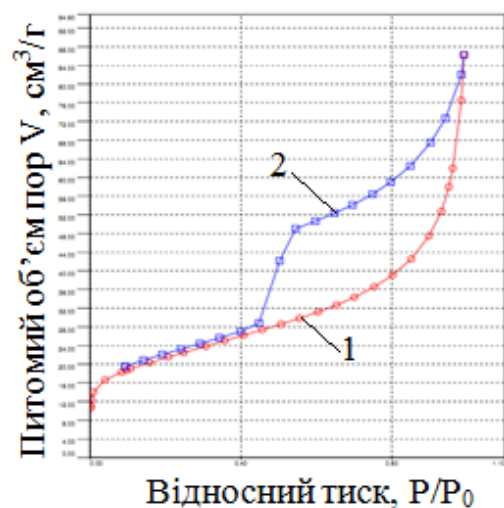
Додаток В Характеристика пористої структури сорбентів



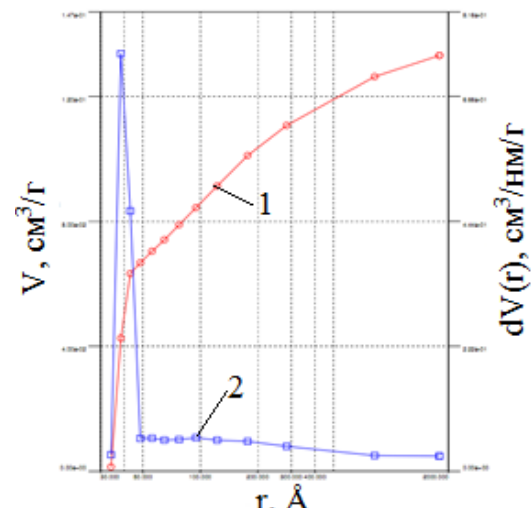
а



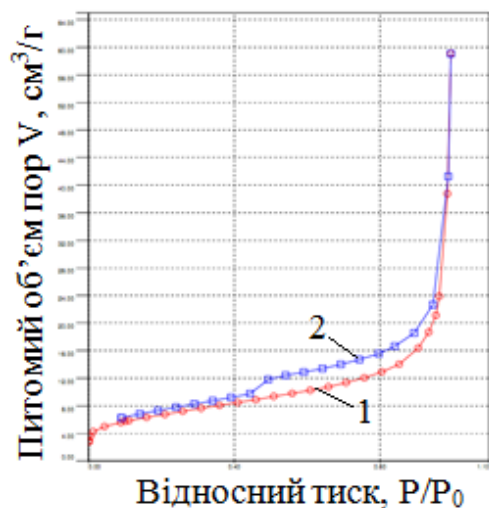
б



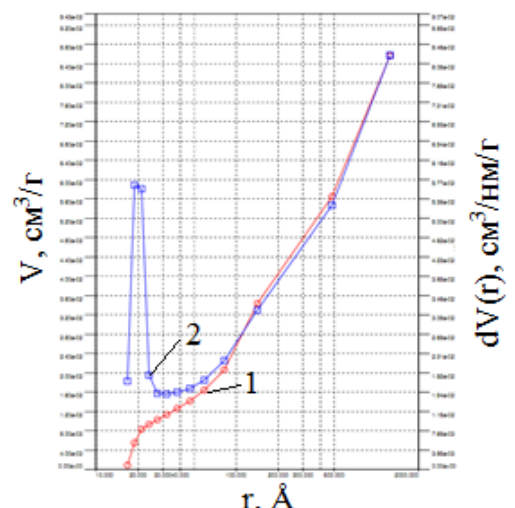
в



г



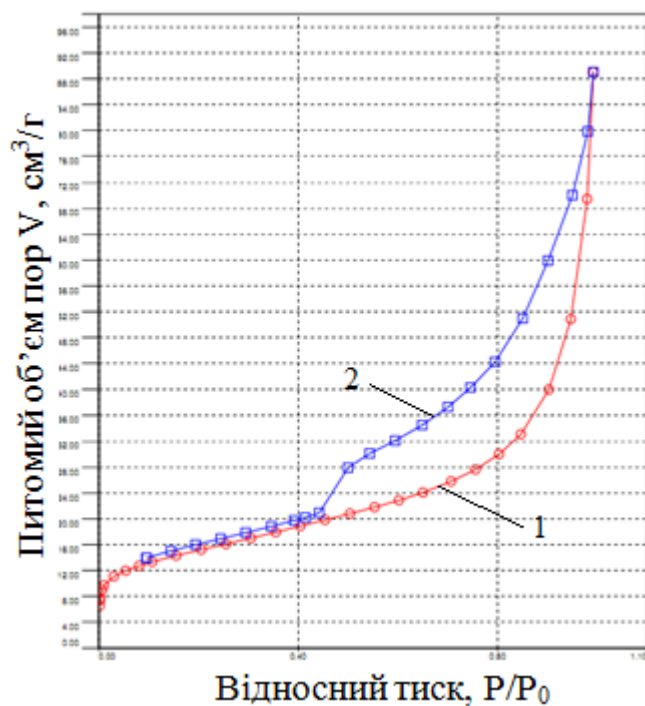
д



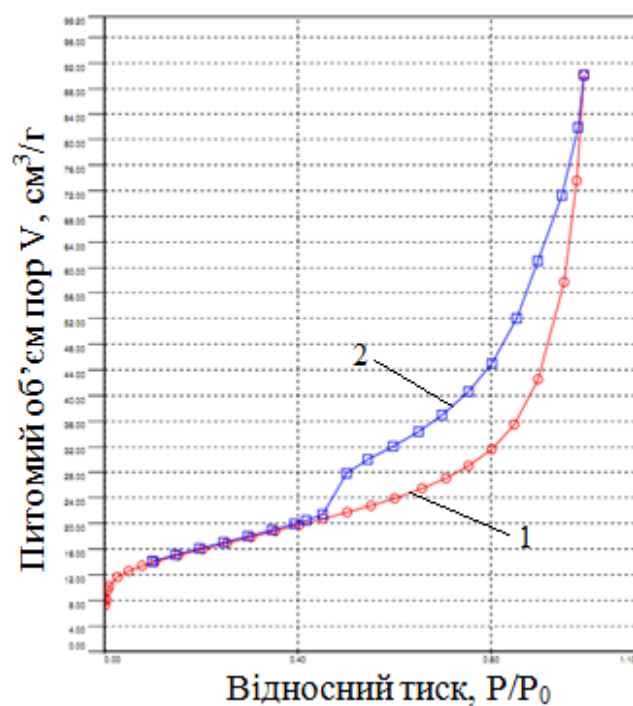
е

Рис. В.1 Ізотерми адсорбції (крива 1) та десорбції азоту (крива 2): сапоніт (а), палигорськіт (в); спонділова глина (д) та інтегральна (крива 1) і диференційна (крива 2) криві розподілу пор зразків сапоніт (б), палигорськіт (г), спонділова глина (е) за радіусами

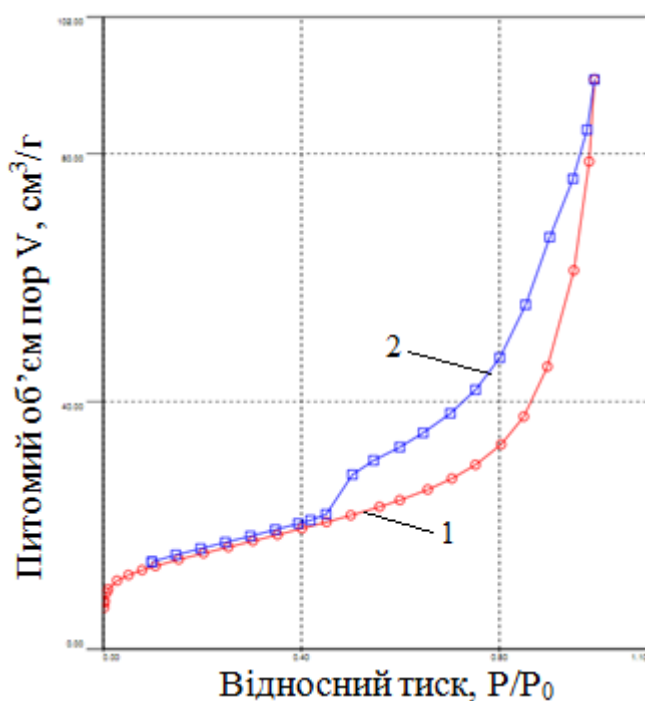
Продовж. дод. В



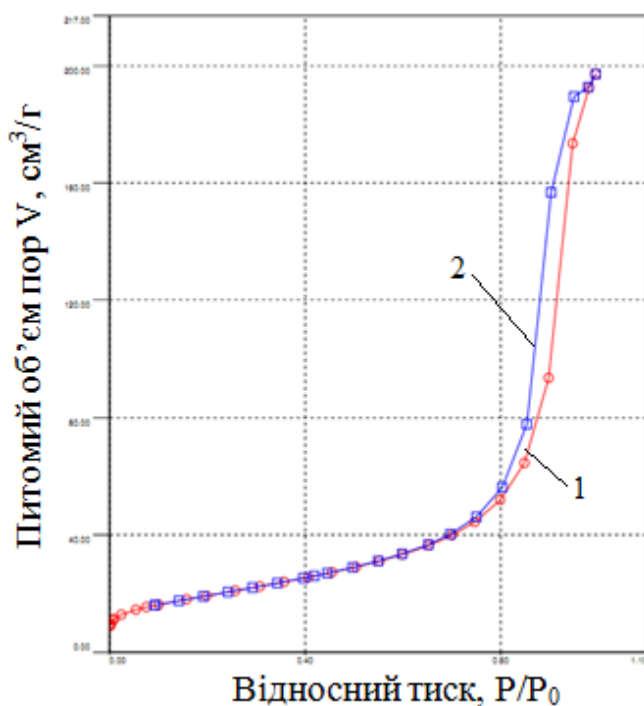
а



б



в



г

Рис. В.2 Ізотерми адсорбції (крива 1) та десорбції азоту (крива 2): MCSp-2 (а), MCSp-4 (б), MCSp-7 (в) і MCSp-10 (г)

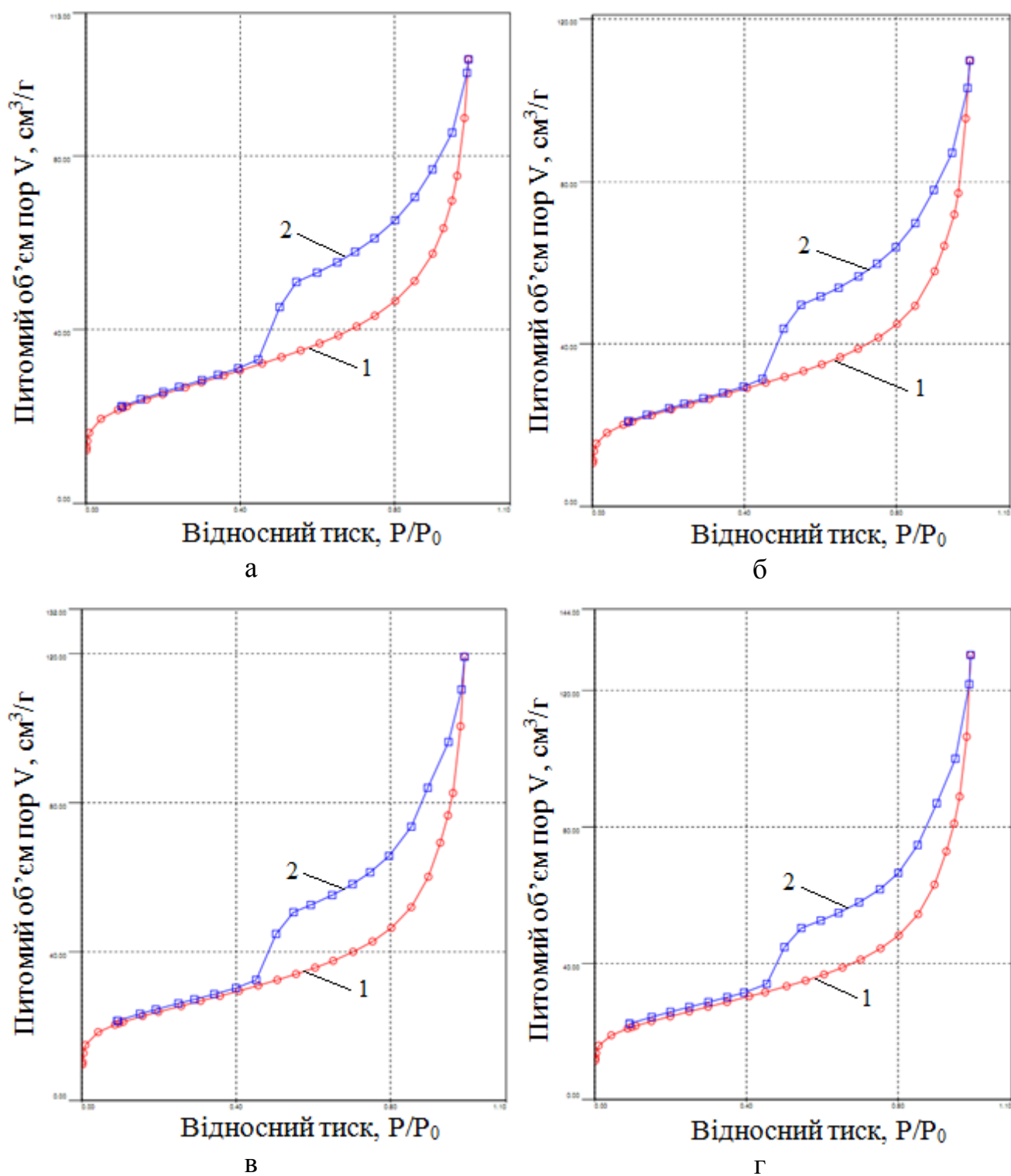
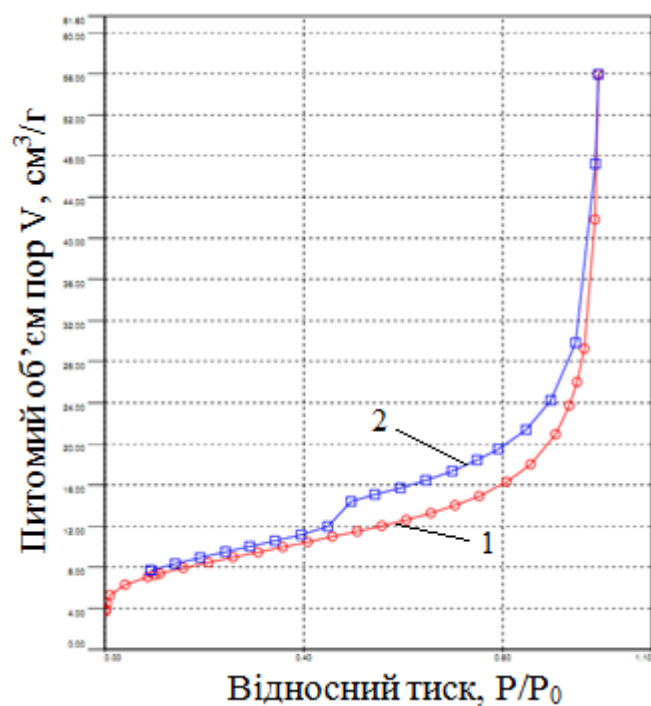
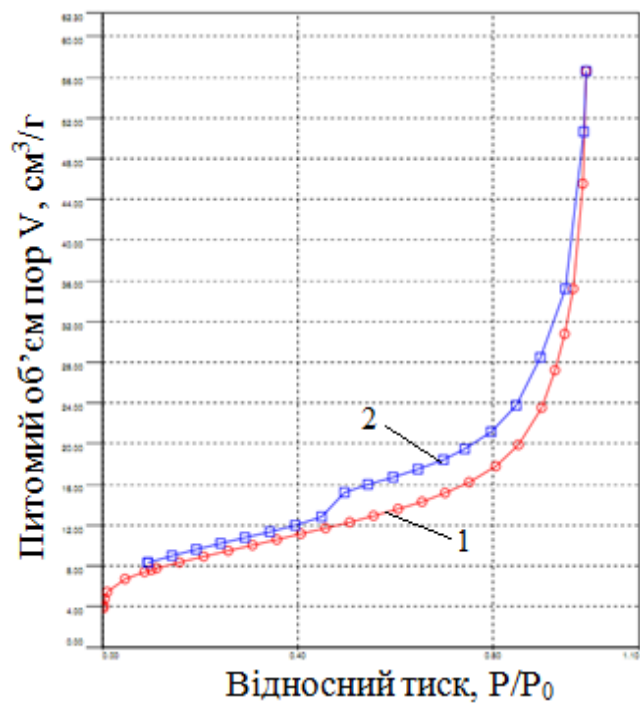


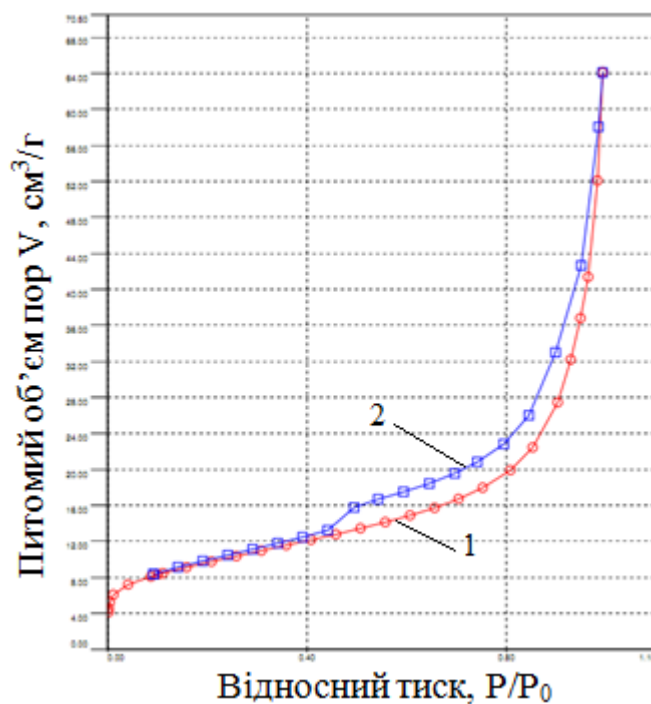
Рис. В.3 – Ізотерми адсорбції (крива 1) та десорбції азоту (крива 2): МСР-2 (а), МСР-4 (б), МСР-7 (в) і МСР-10 (г)



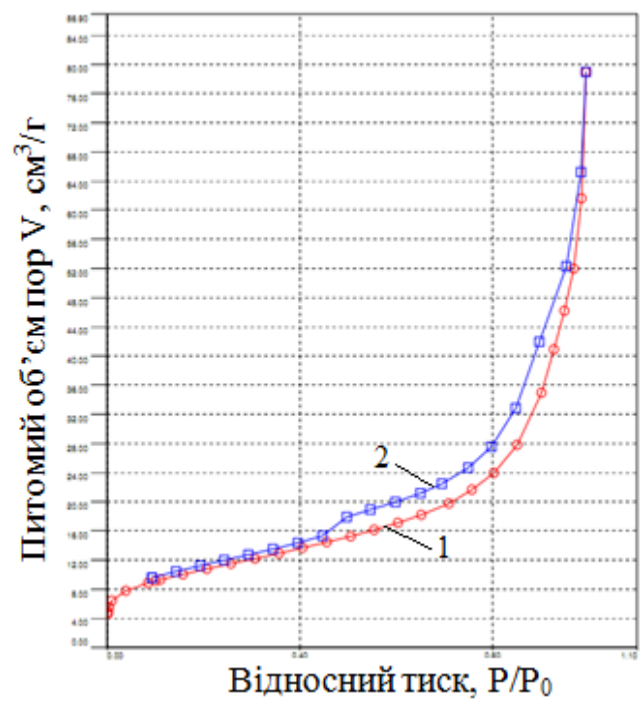
а



б



в



г

Рис. В.4 – Ізотерми адсорбції (крива 1) та десорбції азоту (крива 2): MCSd-2 (а), MCSd-4 (б), MCSd-7 (в) і MCSd-10 (г)

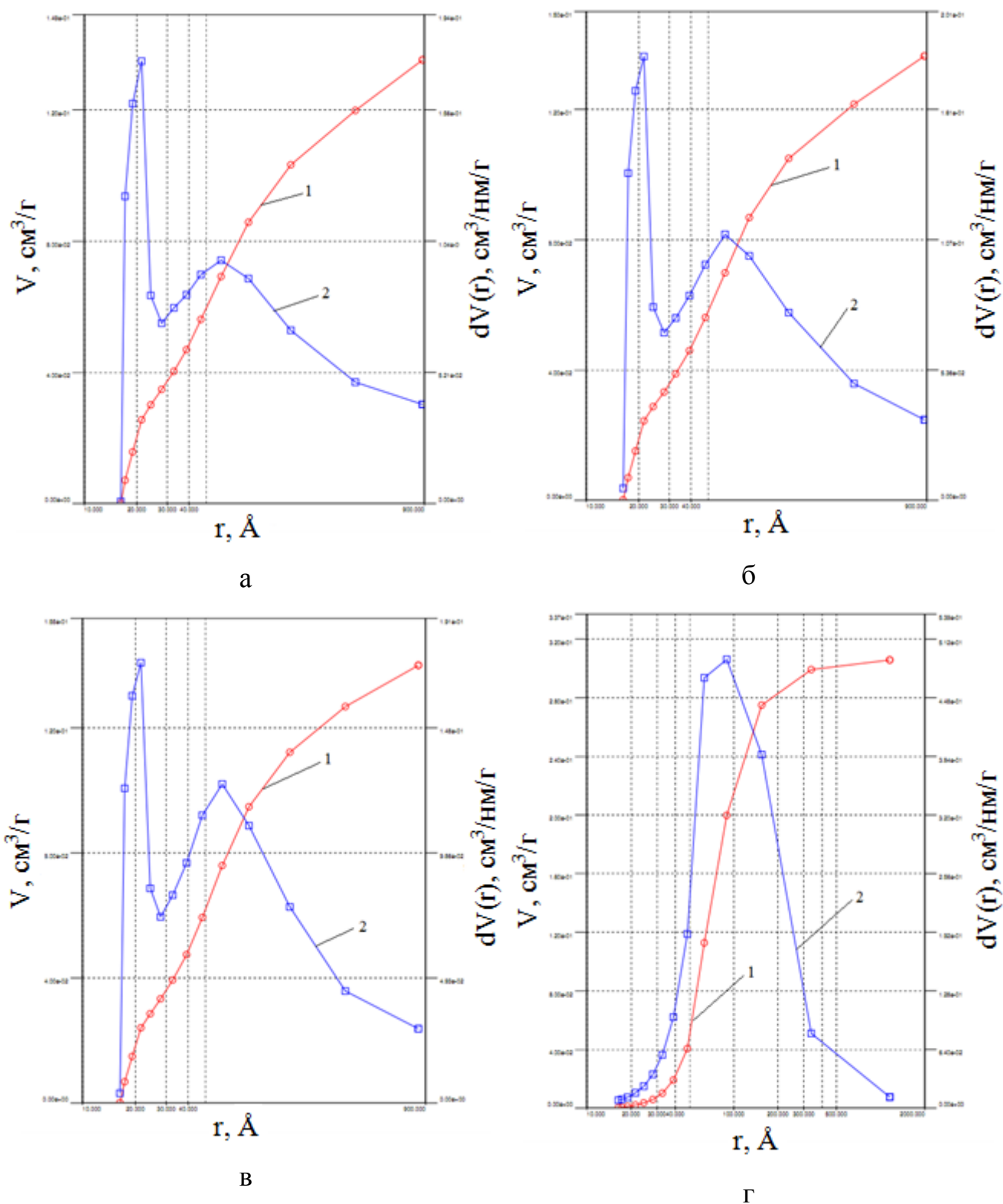


Рис. В.5 Інтегральна (крива 1) та диференційна (крива 2) криві розподілу пор зразків MCSp-2 (а), MCSp-4 (б), MCSp-7 (в) і MCSp-10 (г) за радіусами

Продовж. дод. В

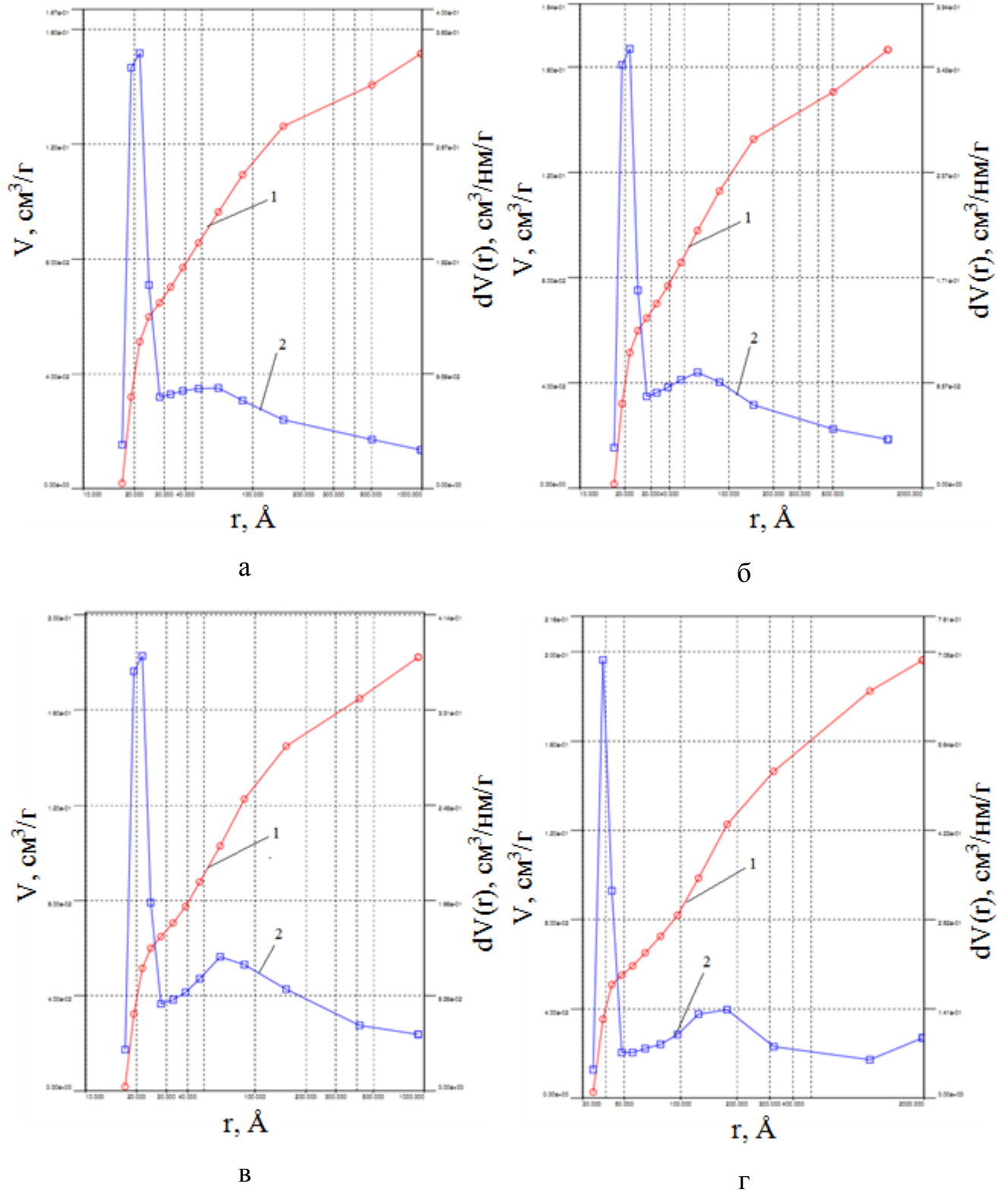


Рис. В.6 – Інтегральна (крива 1) та диференціальна (крива 2) криві розподілу пор за радіусами
зразків MCP-2 (а), MCP-4 (б), MCP-7 (в) і MCP-10 (г)

Продовж. дод. В

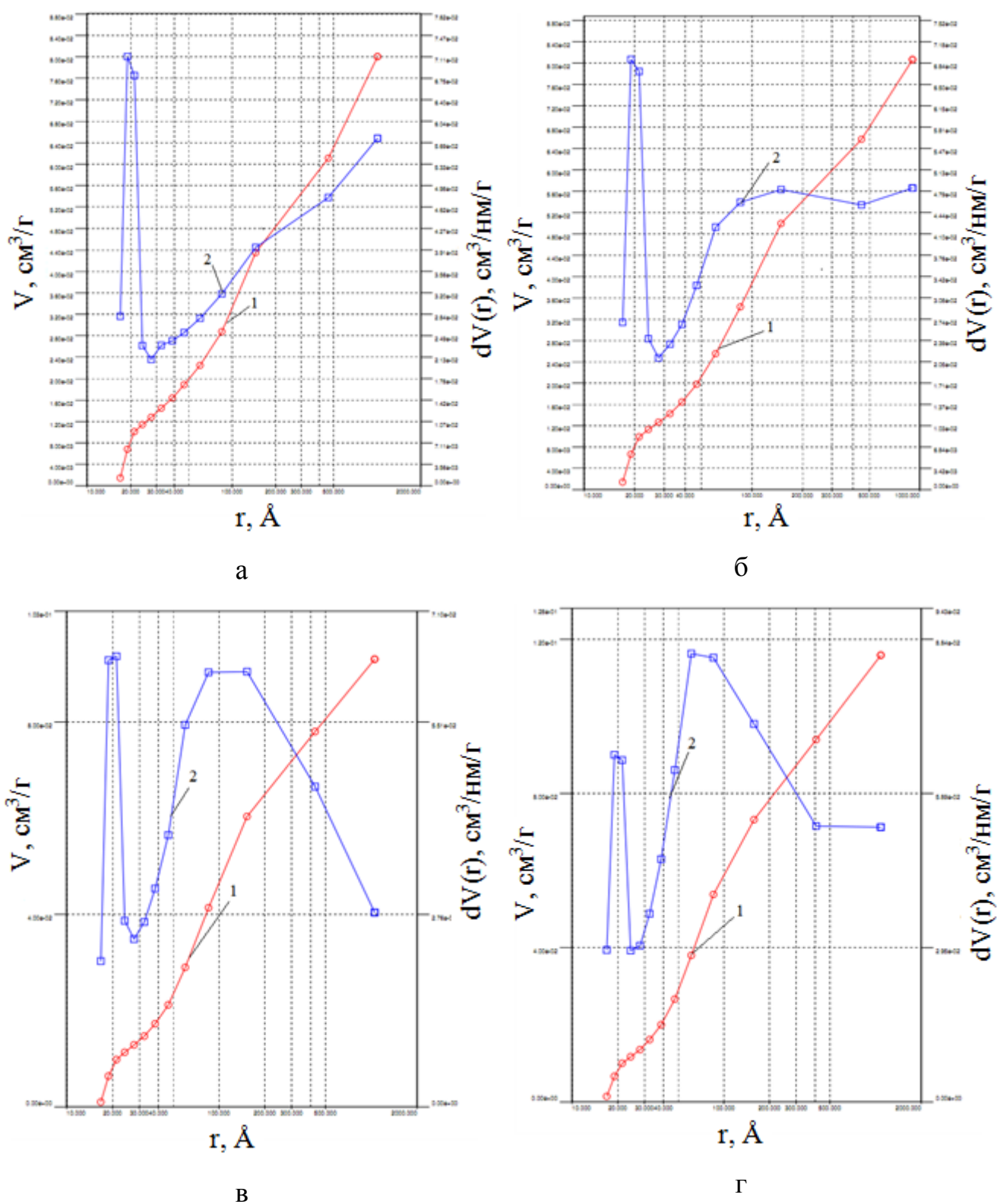


Рис. В.7 – Інтегральна (крива 1) та диференційна (крива 2) криві розподілу пор зразків MCSd-2 (а), MCSd-4 (б), MCSd-7 (в) і MCSd-10 (г) за радіусами

Додаток Г

Лінеаризовані форми моделей ізотерм адсорбції різних поліютантів на МС

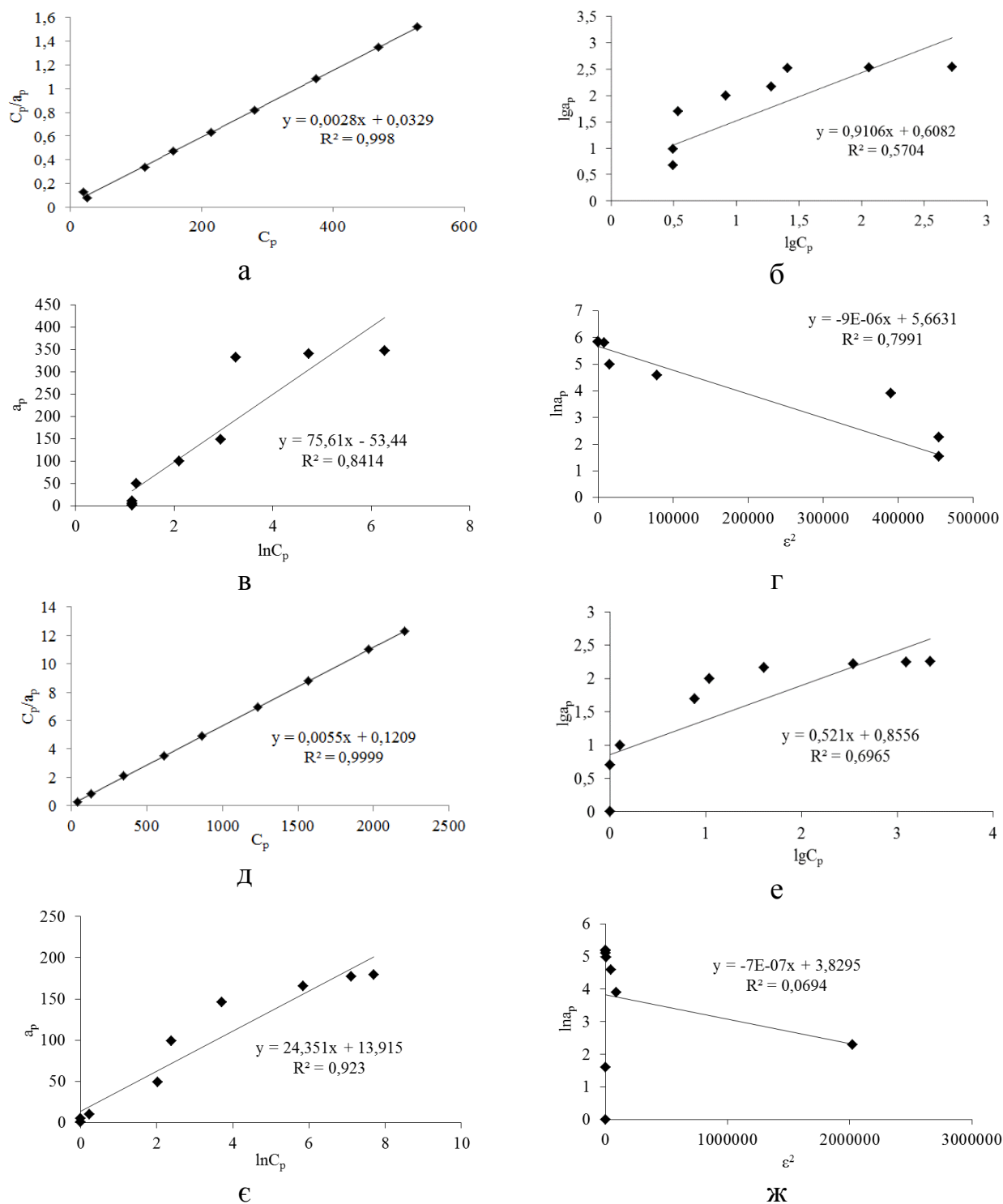


Рис. Г.1 Моделі адсорбції на MCSr-7: малахітовий зелений – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); конго червоний – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

Продовж. дод. Г

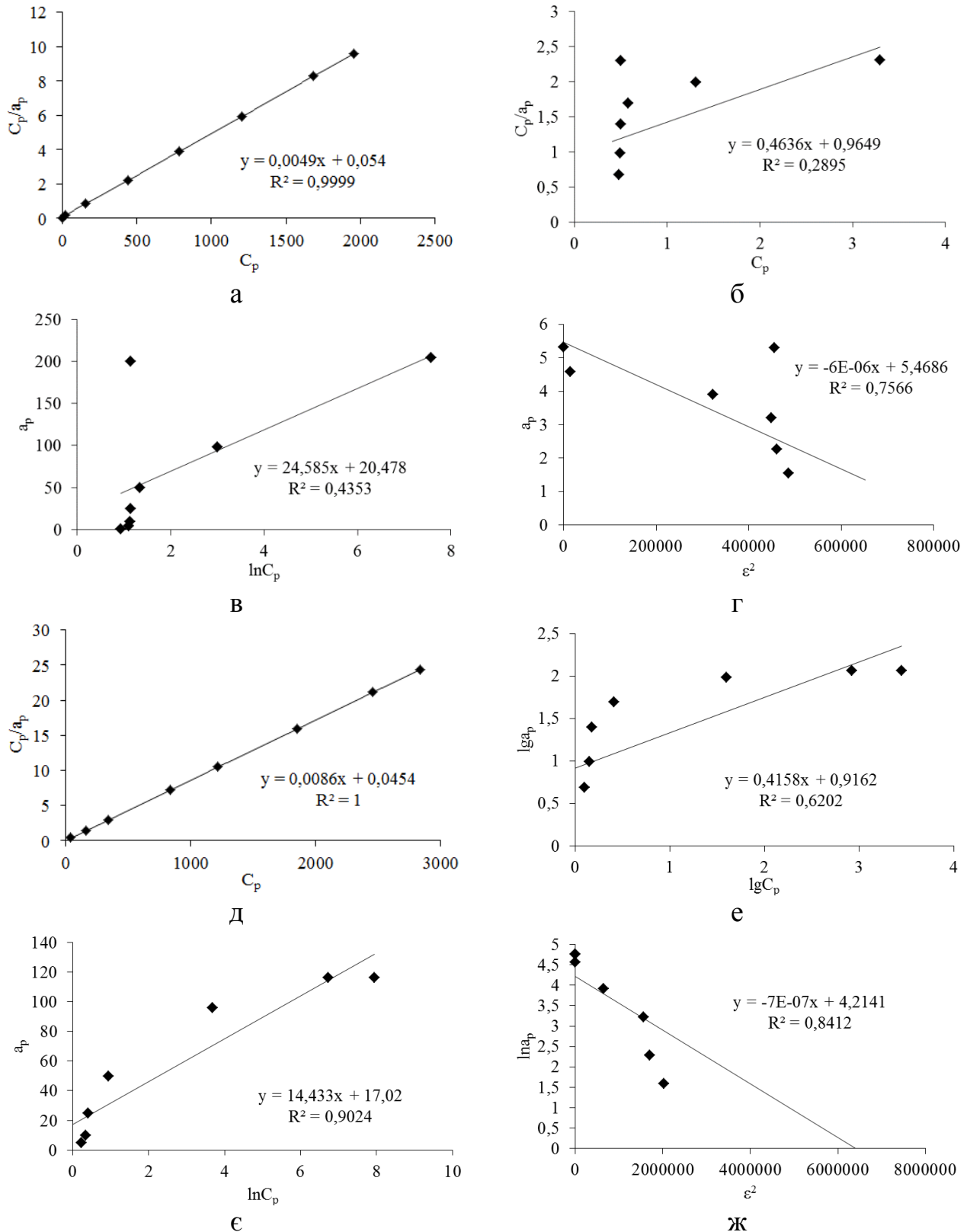


Рис. Г.2 Моделі адсорбції на МСР-7: малахітовий зелений – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); конго червоний – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

Продовж. дод. Г

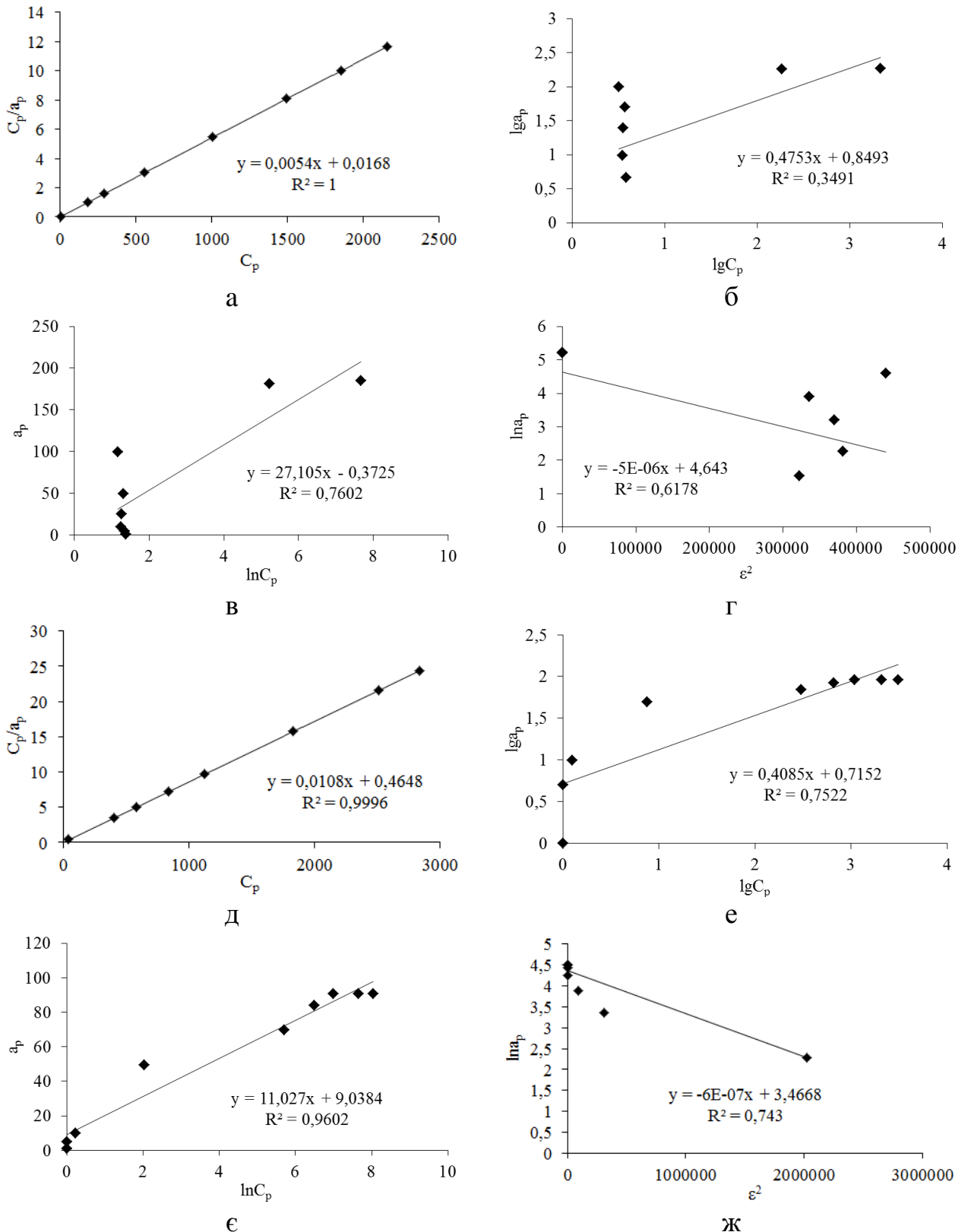


Рис. Г.3 – Моделі адсорбції на MCSd-4: малахітовий зелений – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радущкевича (г); конго червоний – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радущкевича (ж)

Продовж. дод. Г

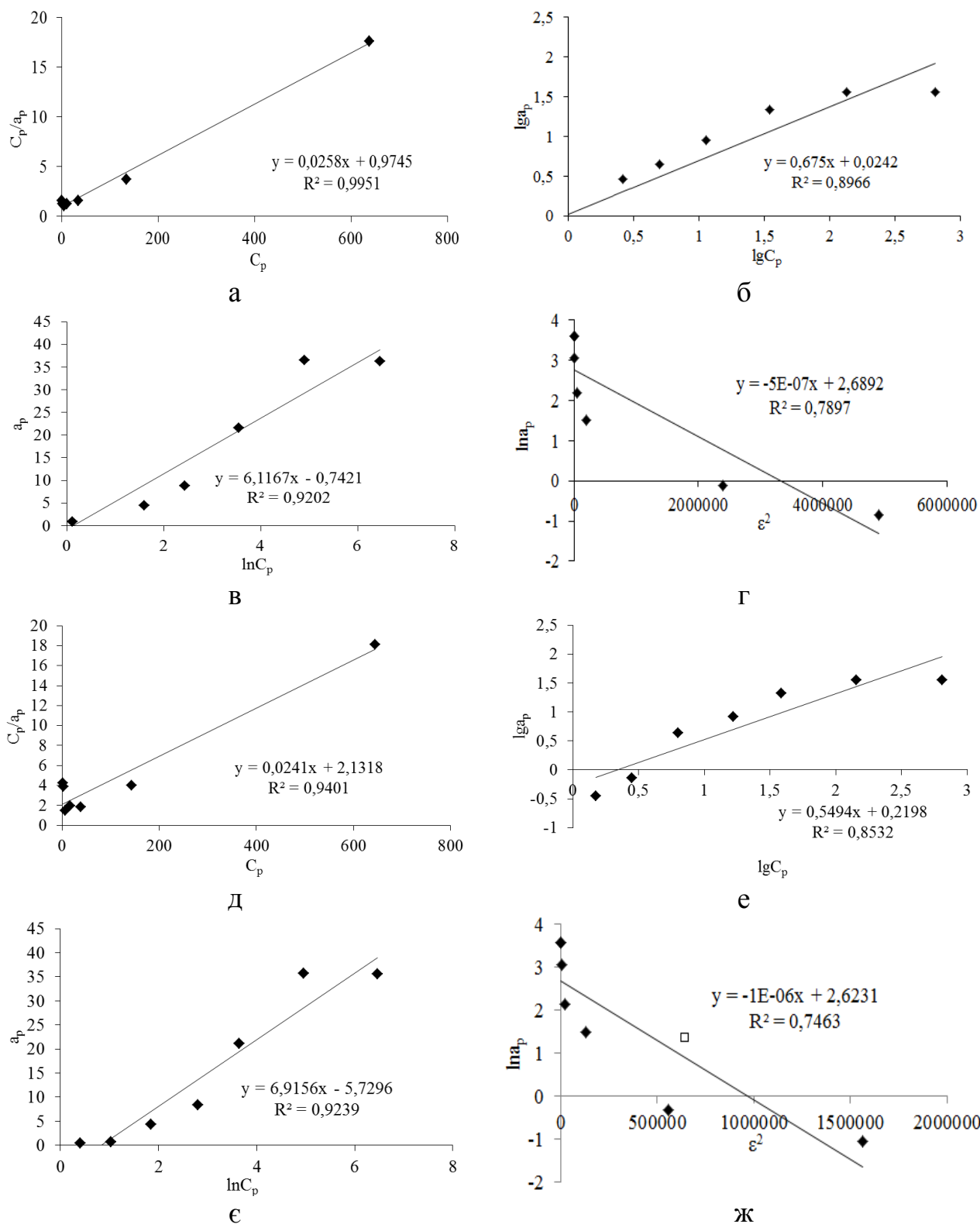


Рис. Г.4 Моделі адсорбції на MCSp-7: додецилбензолсульфонат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); лаурилсульфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

Продовж. дод. Г

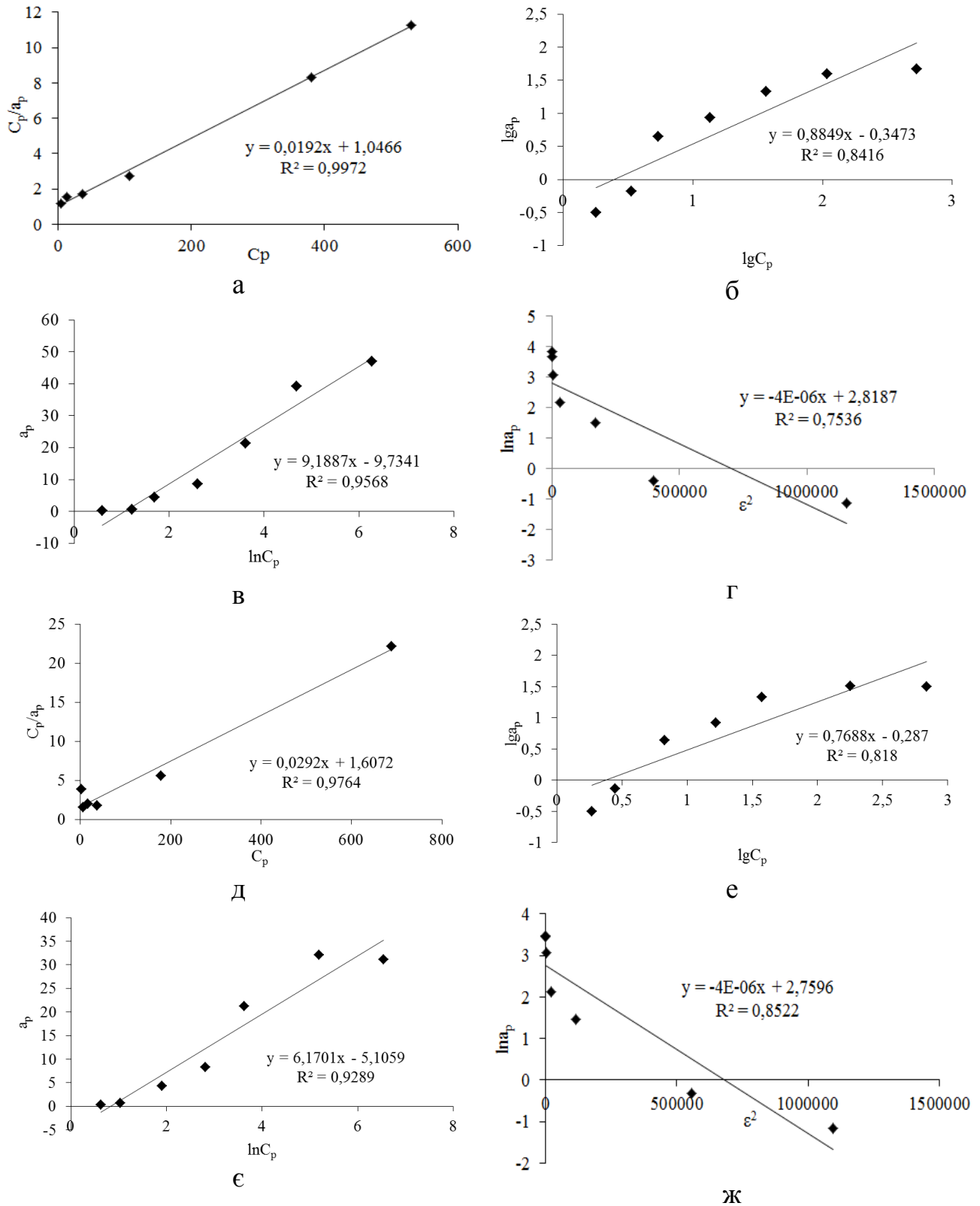
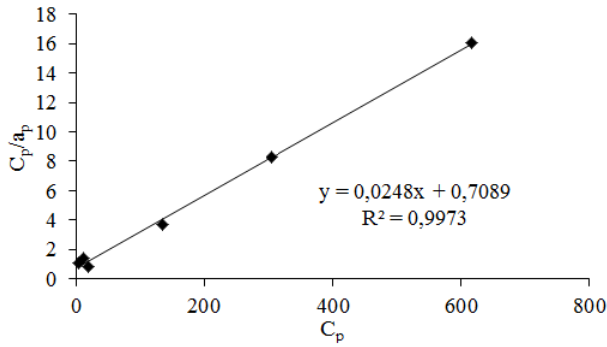
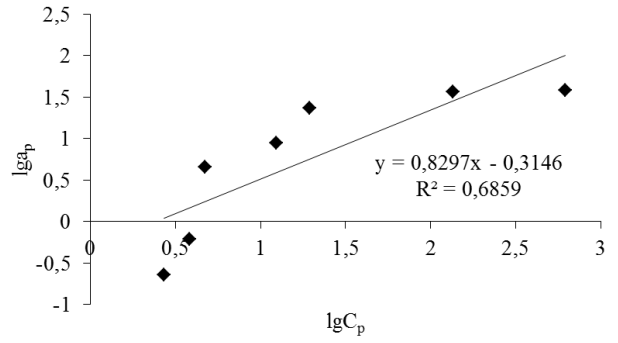


Рис. Г.5 Моделі адсорбції на МСР-7: додецилбензолсульфонат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); лаурилсульфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

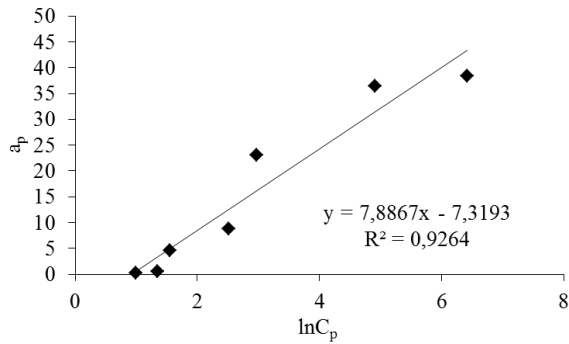
Продовж. дод. Г



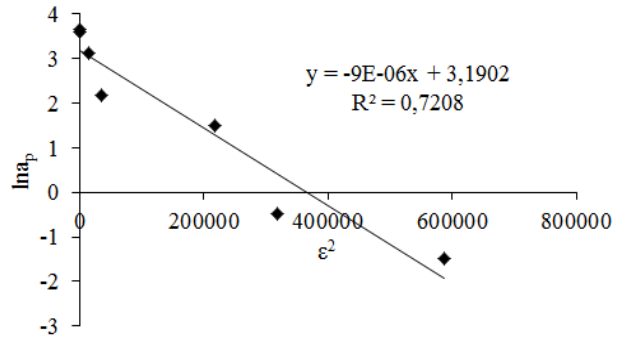
а



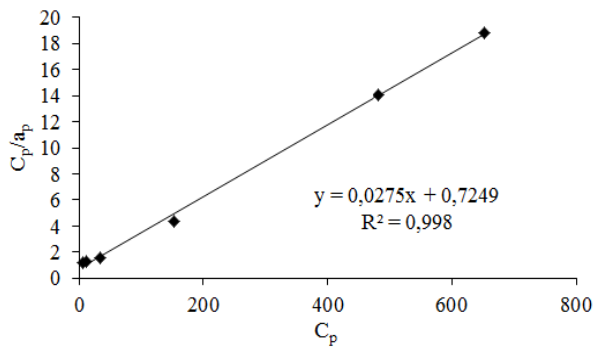
б



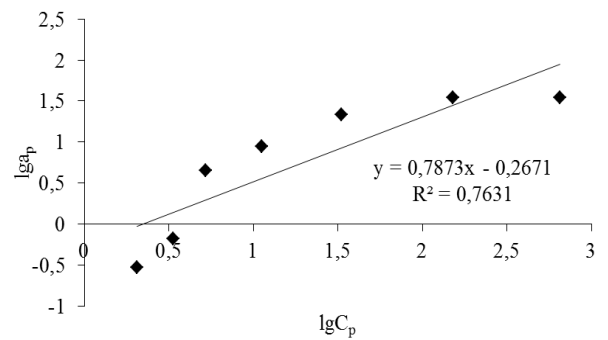
в



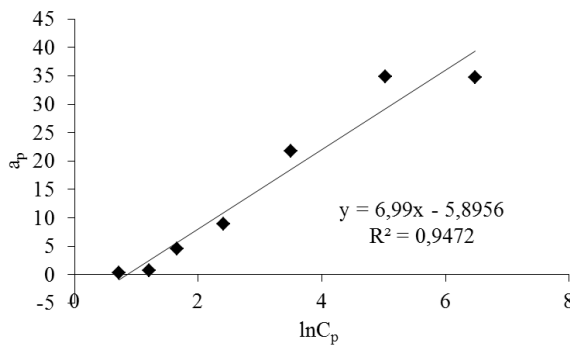
г



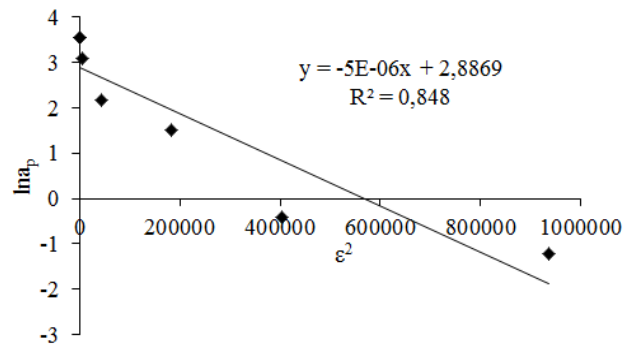
д



е



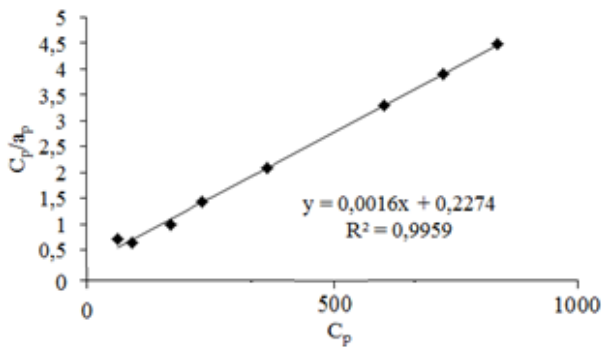
є



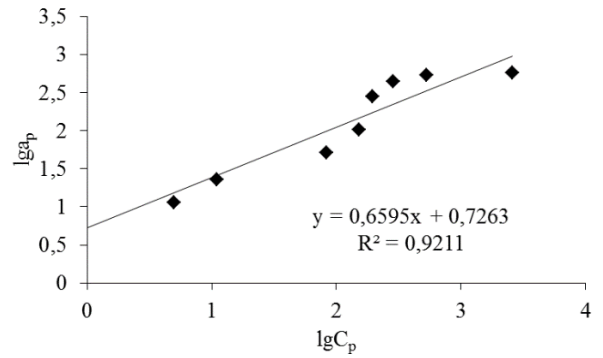
ж

Рис. Г.6 Моделі адсорбції на MCSd-4: додецилбензолсульфонат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); лаурилсульфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

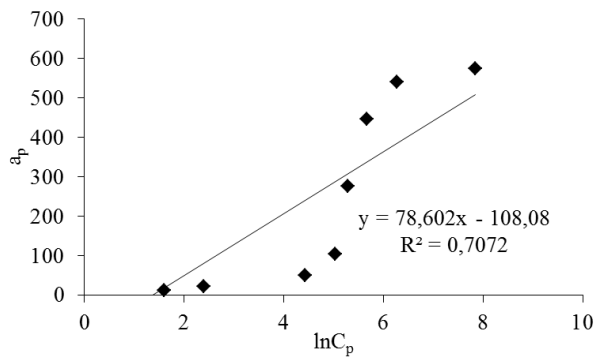
Продовж. дод. Г



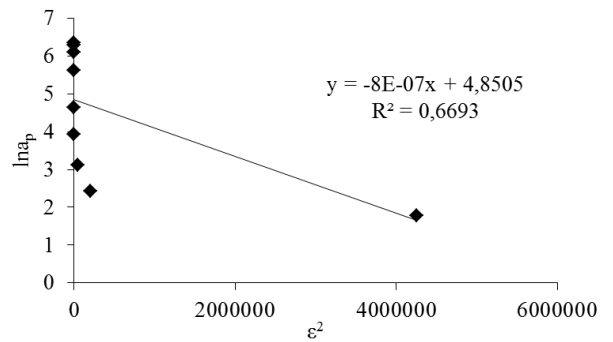
а



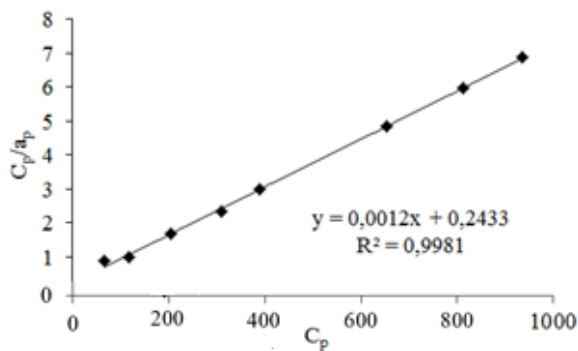
б



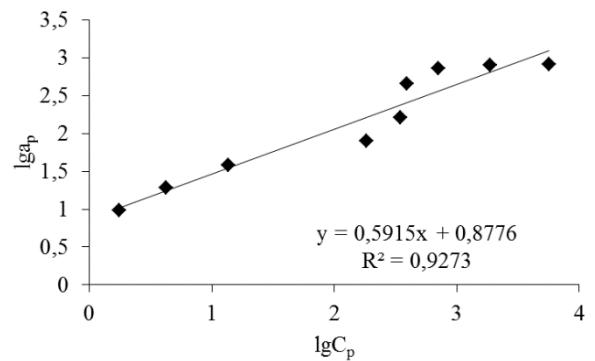
в



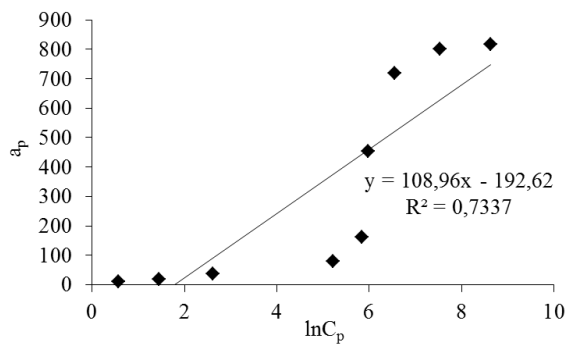
г



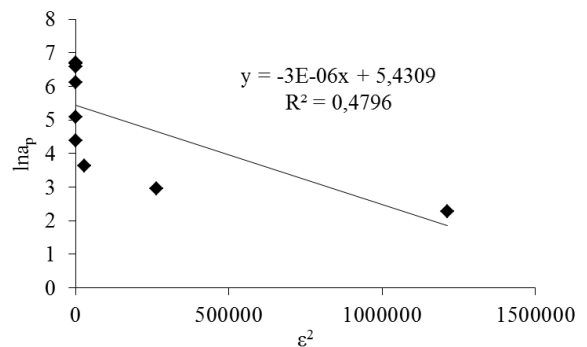
д



е



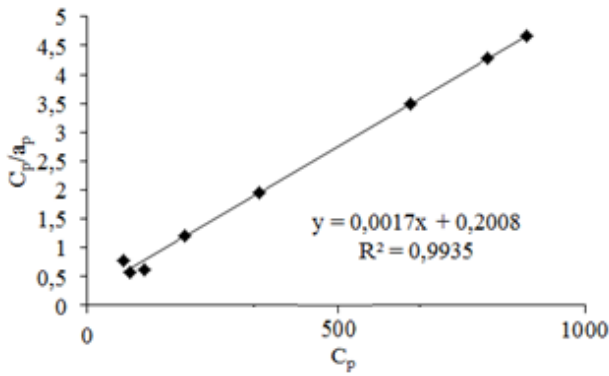
ж



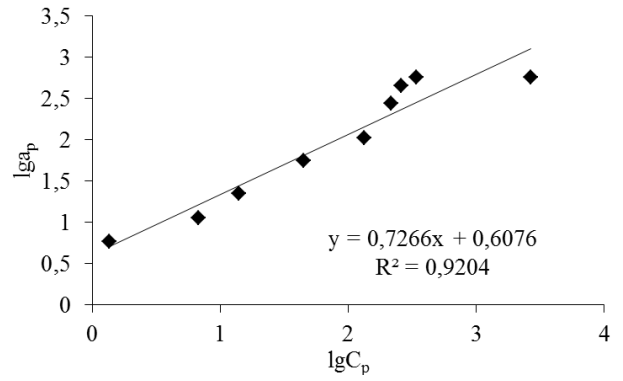
з

Рис. Г.7 Моделі адсорбції на MCSp-7: триполіфосфат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радускевича (г); гексаполіфосфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радускевича (ж)

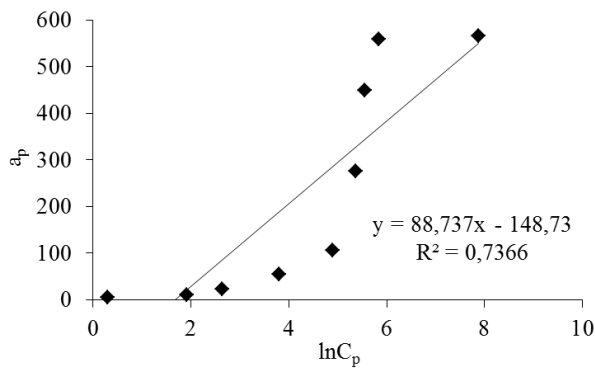
Продовж. дод. Г



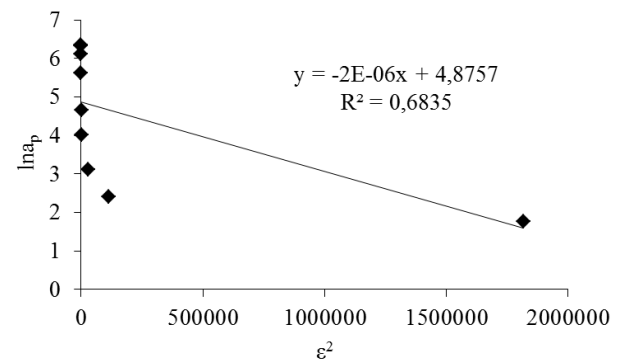
а



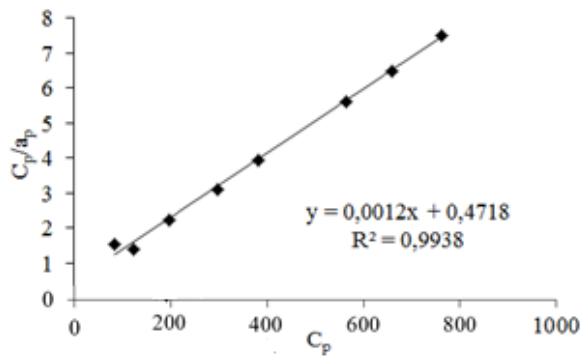
б



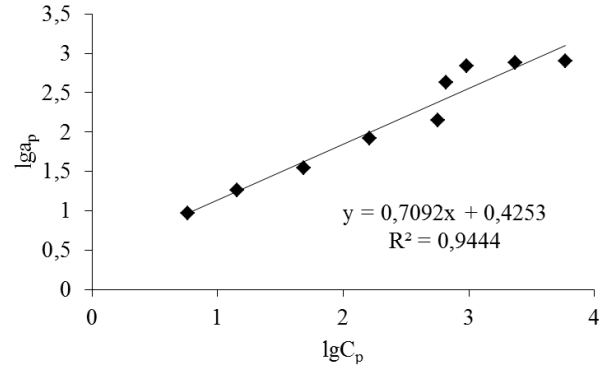
в



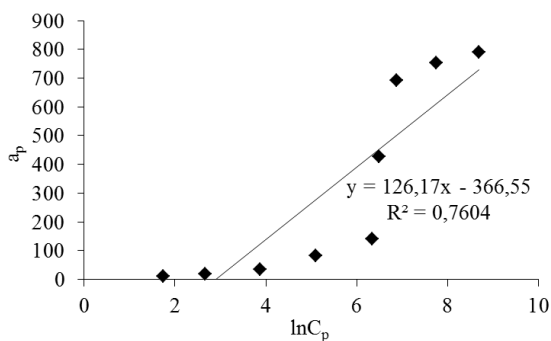
г



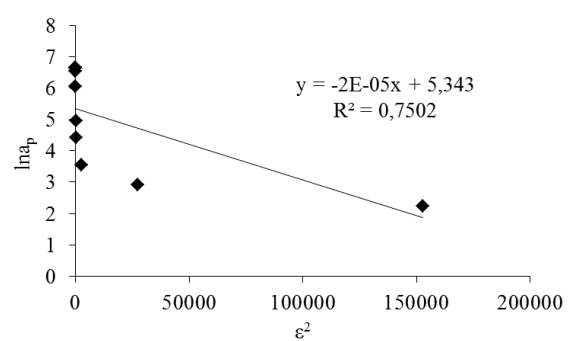
д



е



ж



з

Рис. Г.8 Моделі адсорбції на МСР-7: триполіфосфат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радущкевича (г); гексаполіфосфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радущкевича (ж)

Продовж. дод. Г

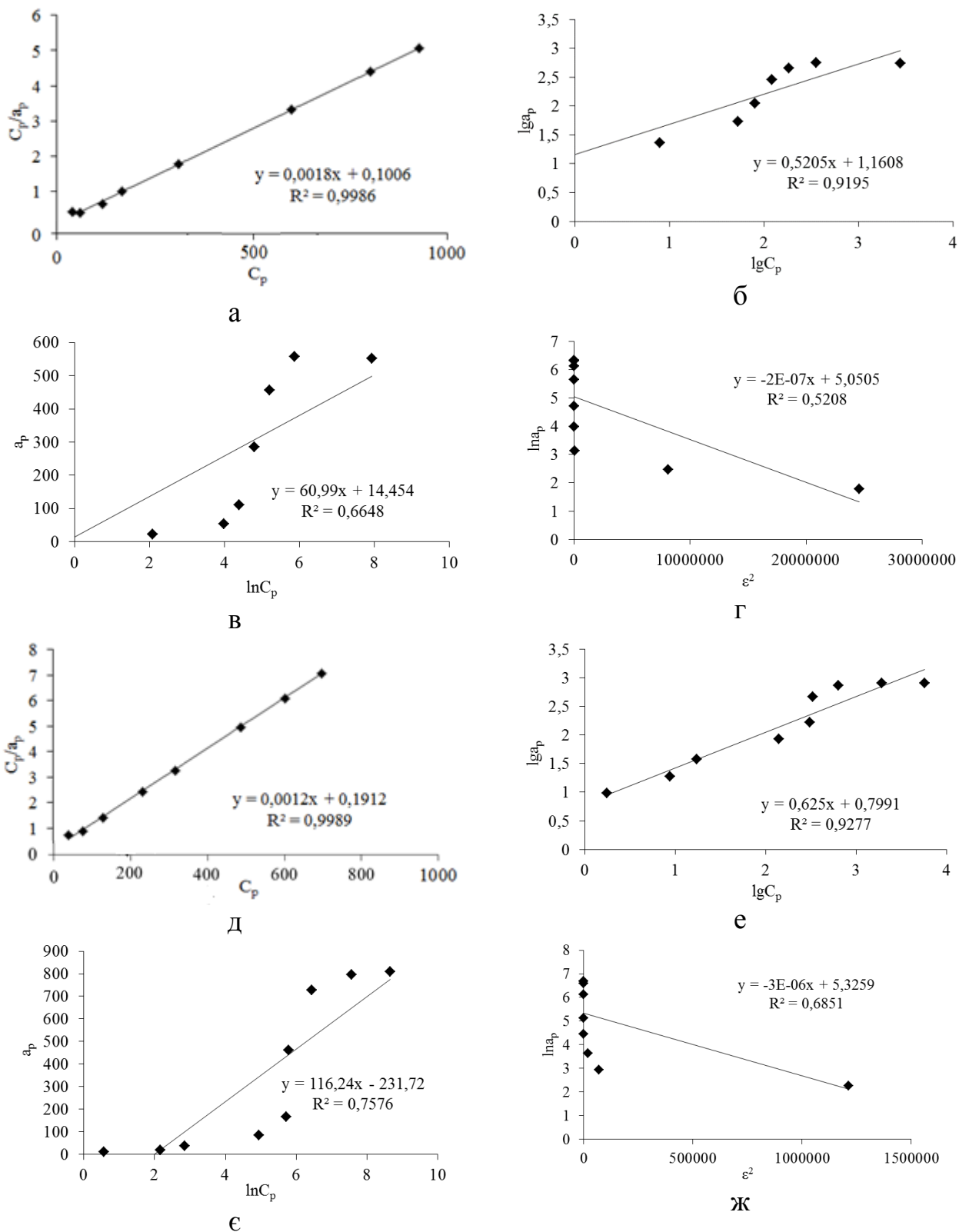


Рис. Г.9 Моделі адсорбції на MCSd-7: триполіфосфат натрію – Ленгмюра (а), Френдліха (б), Тьомкіна (в), Дубініна-Радушкевича (г); гексаполіфосфат натрію – Ленгмюра (д), Френдліха (е), Тьомкіна (є), Дубініна-Радушкевича (ж)

Запропоновані стадії адсорбції досліджуваних полютантів на МС

Адсорбція є стадійним процесом для усіх відомих типів сорбційних матеріалів при вилученні з водного середовища будь-яких забруднювачів [132]. Однак механізм адсорбції різноманітних полютантів наноконпозиційними сорбентами відрізняється специфічністю деяких стадій. В даній роботі лімітуючою стадією адсорбції для всіх полютантів є міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат з вагомим впливом на швидкість адсорбції явища плівкової дифузії, але у випадку ПАР додатковий істотний вплив на механізм адсорбції має також дифузія всередині пористої структури сорбенту. Отже, на основі аналізу отриманих експериментальних даних пропонуються стадії процесу адсорбційного вилучення для катіонного та аніонного барвників окремо, ПАР та поліфосфатів.

Адсорбція катіонного барвника Малахітового зеленого:

1. Зовнішня дифузія молекул барвника до поверхні частинок сорбенту.
2. Адсорбція молекул барвника на поверхні МС за рахунок електростатичних та вандерваальсових сил взаємодії між полярними позитивно зарядженими групами молекули барвника та негативно зарядженими центрами адсорбції поверхні сорбенту.
3. Адсорбція молекул забруднювача внаслідок утворення водневих зв'язків між вуглеводневим ланцюгом барвника та оксидами глинистого мінералу і нанорозмірного магнетиту.
4. Плівкова дифузія молекул полютанту через сформований на поверхні частки сорбенту шар адсорбату.
5. Внутрішня дифузія молекул адсорбтиву в пористій структурі наноконпозиційного сорбенту.
6. Лімітуюча стадія адсорбційної взаємодії молекул барвника з активними центрами адсорбції поверхні пор сорбенту, що базується на електростатичних та міжмолекулярних силах притягання.

7. Концентрування молекул в мезо- та мікропорах сорбенту завдяки утворенню водневих зв'язків між вуглеводневим ланцюгом барвника та оксидами Al, Mg і Si глини і стабілізованими оксидами магнетиту.

Порівняно більш складним є *механізм адсорбції барвника аніонного типу Конго червоного*:

1. Зовнішня дифузія молекул барвника на поверхні гранул сорбенту. На початкових етапах інтенсивність процесу адсорбції аніонного полютанту визначається кількістю та доступністю активних позитивно заряджених центрів адсорбції, представлених гідроксильованими і йонізованими зв'язками Si–O та Al–O, розташованими на ребрах «чешуєк» глинистого мінералу.

2. Адсорбція зумовлена електростатичними та міжмолекулярними силами притягання негативно заряджених функціональних груп аніонного барвника позитивними центрами адсорбції на поверхні частки сорбенту.

3. Поляризація та орієнтування вуглеводневого ланцюга молекули барвника відносно оксидів глини та Fe_3O_4 , стабілізованого на поверхні частинки сорбенту.

4. Адсорбція завдяки утворенню водневих зв'язків між вуглеводневим ланцюгом молекули барвника та поверхневими оксидами.

5. Дифузія молекул барвника через плівку адсорбату, сформовану на поверхні гранули сорбенту.

6. Внутрішня дифузія молекул барвника до позитивно заряджених центрів, створених йонами феруму магнетиту та катіонів магнітної матриці.

7. Лімітуюча стадія адсорбції на поверхні мезо- та мікропор зразків МС зумовлена електростатичними та міжмолекулярними силами взаємодії.

8. Плівкова дифузія на поверхні пор композиційних сорбентів, лімітована поляризацію та орієнтуванням вуглеводневого ланцюга відносно структурних оксидів наноконпозиційного сорбенту;

9. Адсорбція молекул органічного полютанту, що реалізуються в пористій структурі сорбенту через утворення водневих зв'язків.

Механізм адсорбції ПАР є лімітованим міжмолекулярною взаємодією сорбент-сорбат та ускладнюється дифільною природою молекул ПАР у внутрішньодифузійній області. Перебіг адсорбції аніонних ПАР відбувається за наступними стадіями:

1. Зовнішня дифузія молекул аніонного ПАР до активних позитивно заряджених центрів поверхні гранул сорбенту та руйнуванням асоціатів молекул забруднювача.

2. Адсорбція молекул полютанту, що супроводжується електростатичною та вандерваальсовою взаємодією полярних груп ПАР з позитивними центрами поверхні сорбенту.

3. Дифузія молекул ПАР на поверхні гранул сорбенту, що спрямована на орієнтування вуглеводневого ланцюга відносно поверхневих оксидів МС.

4. Адсорбція з утворенням водневих зв'язків між молекулами ПАР та оксидів глини і стабілізованого на поверхні часток сорбенту магнетиту.

5. Плівкова дифузія молекул ПАР через приповерхневий шар адсорбату, що сформувався на частці сорбенту.

6. Внутрішня дифузія молекул забруднювача в пористій системі композиційних сорбентів, що ускладнюється доступністю позитивних центрів кристалічної решітки глинистих мінералів та позитивним зарядом катіонів феруму нанорозмірного магнетиту і латеральною взаємодією між молекулами ПАР.

7. Лімітуюча стадія адсорбція молекул аніонного ПАР, що базується на електростатичній та міжмолекулярній взаємодії з позитивно зарядженою поверхнею мезо- та мікропор наноконпозиційного сорбенту.

8. Дифузія ПАР в пористій структурі сорбенту, лімітована орієнтуванням вуглеводневого ланцюга молекул полютанту відносно оксидів кристалічної ґратки глинистого мінералу та нанорозмірного Fe_3O_4 .

9. Утворення водневих зв'язків між молекулою полютанту та оксидами кристалічної ґратки МС.

10. Адсорбція за рахунок гідрофобної природи ПАР з утворенням двомірних асоціатів на поверхні частки сорбенту (напівміцел), що супроводжується десорбцією диполів води.

Адсорбція поліфосфатів ускладнена вагоми впливом гетерогенності поверхні сорбенту, що зумовлена природою глинистих мінералів та стабілізацією нанорозмірного магнетиту як на поверхні, так і в порах мінеральної матриці. Перебіг процесу відповідає переліку стадій:

1. Зовнішня дифузія молекул поліфосфатів на поверхні гранул сорбенту до позитивно заряджених центрів адсорбції.

2. Адсорбція зумовлена електростатичними та міжмолекулярними силами взаємодії молекул поліфосфатів з гідроксильованими і йонізованими зв'язками Si–O та Al–O, розташованими на ребрах «чешуєк» глинистого мінералу, і йонізації зв'язків Fe–O нанорозмірного магнетиту, стабілізованого на поверхні гранул сорбенту.

3. Плівкова дифузія молекул поліфосфатів через сформований на поверхні частки сорбенту шар адсорбату.

4. Внутрішня дифузія поліфосфатів, ускладнена різним ступенем доступу позитивно-заряджених центрів адсорбції в мезо- та мікропористій структурі МС.

5. Лімітуюча стадія адсорбції поліфосфатів, що базується на електростатичній та міжмолекулярній взаємодії аніонного забруднювача з позитивним зарядом катіонів феруму оксидів $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ нанорозмірного магнетиту в міжалюмосилікатному просторі магнітних наноконпозиційних сорбентів на мінеральній основі.

Отже, механізм адсорбційної взаємодії визначається, в першу чергу, природою поллютантів. Висока ефективність адсорбційного вилучення барвників, ПАР та поліфосфатів забезпечується механізмом синергетичної дії складових МС: основи глинистого мінералу та стабілізованого нанорозмірного магнетиту.

Додаток Е

Лінійна швидкість сепарації відпрацьованих МС

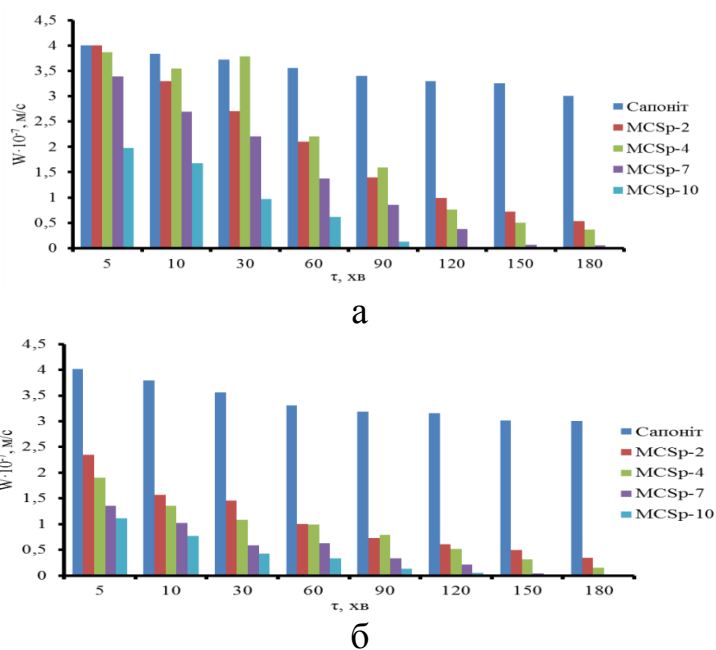


Рис. Е.1 Лінійна швидкість сепарації сорбентів на основі сапоніту: а – дворядний магнітний модуль, б – пірамідальний магнітний модуль

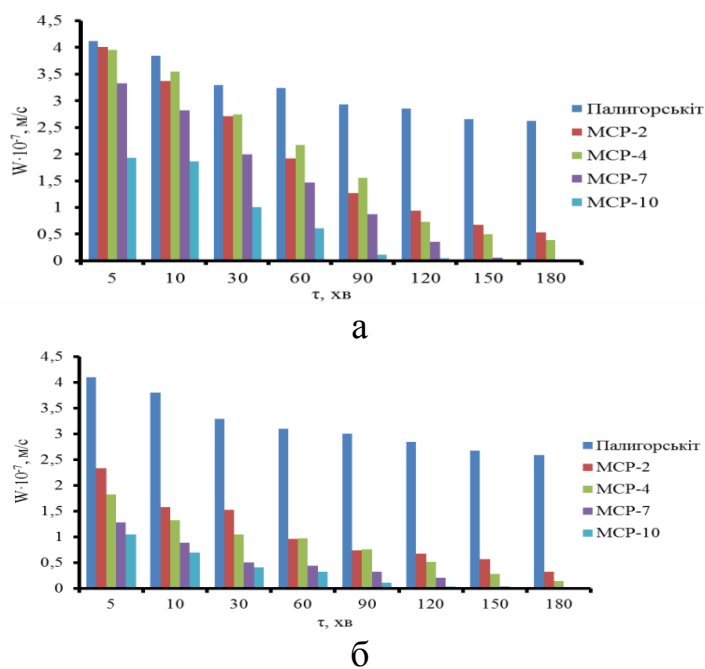
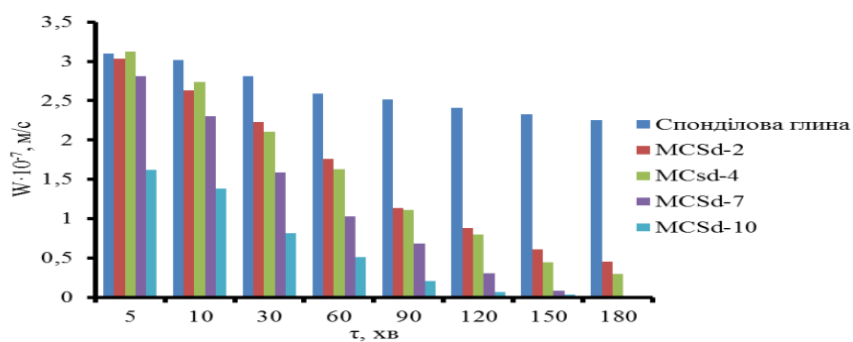
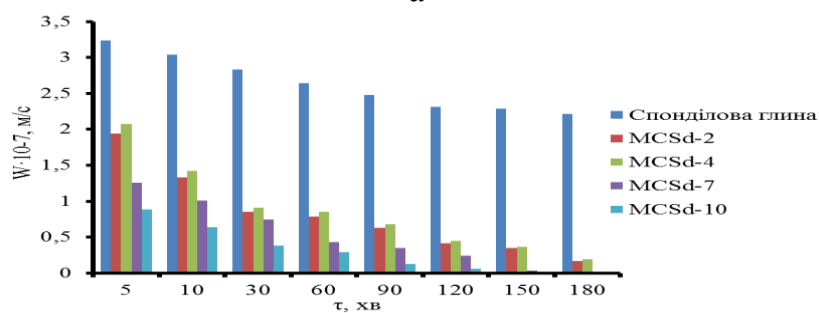


Рис. Е.2 Лінійна швидкість сепарації сорбентів на основі палигорськіту: а – дворядний магнітний модуль, б – пірамідальний магнітний модуль



а



б

Рис. Е.3 Лінійна швидкість сепарації сорбентів на основі спонділової глини: а – дворядний магнітний модуль, б – пірамідальний магнітний модуль

Додаток Ж

Алгоритм розрахунку магнітного відстійника

Розрахунок конструкції відстійника. Сучасні методи розрахунку відстійників базуються на принципі осадження одиничної частки, коли на неї діють масові сили та сили опору середовища відповідно до закону Стокса. При цьому швидкість частинок і кількісна їх зміна в робочому об'ємі визначається згідно з залежністю [172]:

$$\frac{-dn}{dt} = \frac{1}{h} \cdot n \cdot U_0, \quad (\text{Ж.1})$$

$$\frac{-dn}{n} = \frac{U_0}{h} \cdot d\tau. \quad (\text{Ж.2})$$

Згідно із законом Стокса, розрахунок висоти сепаратора здійснюється за формулою:

$$-\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \frac{W}{h} \cdot \int_0^\tau d\tau, \quad (\text{Ж.3})$$

$$-\ln n \Big|_{n_0}^n = \frac{W}{h} \cdot \tau \Big|_0^\tau, \quad (\text{Ж.4})$$

$$-\ln n + \ln n_0 = \frac{W}{h} \cdot \tau, \quad (\text{Ж.5})$$

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{W}{h} \cdot \tau, \quad (\text{Ж.6})$$

$$h = W \cdot \tau \Big/ \frac{\ln n_0}{\ln n}, \quad (\text{Ж.7})$$

де h – висота камери магнітного відстійника, м; W – лінійна швидкість осадження часток, м/с; τ – час перебування рідини у відстійнику, с; n і n_0 – вміст завислих часток (поточне і початкове значення, відповідно), мг/дм³.

Лінійна швидкість осадження та вміст завислих часток MC визначається експериментальним шляхом і представлено в пункті 6.1.

Час перебування неоднорідної системи в каналі становить [173]:

$$\tau = l / W_{сф}, \quad (\text{Ж.8})$$

де $W_{сф}$ – середня швидкість суцільної фази в каналі.

Час осадження частинок дисперсної фази з висоти h [173]:

Продовж. дод. Ж

$$\tau_0 = h/W. \quad (\text{Ж.9})$$

Час τ для ефективного розділення щонайменше має дорівнювати часу τ_0 :

$$(\tau = \tau_0) \rightarrow (l/W_{c\phi} = h/W) \rightarrow l = h \cdot W_{c\phi} / W. \quad (\text{Ж.10})$$

Об'ємна витрата дисперсної фази крізь канал [172]:

$$V = h \cdot b \cdot W_{c\phi} = h \cdot b \cdot l \cdot W / h = b \cdot l \cdot W = F \cdot W. \quad (\text{Ж.11})$$

Площа поперечного перерізу магнітного відстійника:

$$F = V/h. \quad (\text{Ж.12})$$

Безперервний процес осадження дисперсної твердої фази, який розглядається, реалізується в каналі прямокутного поперечного перерізу завширшки b , м:

$$b = F/l. \quad (\text{Ж.13})$$

Лінійна швидкість руху потоку води, що надходить на відстоювання при площі прямокутного поперечного перерізу каналу [173]:

$$F_{\kappa} = h \cdot b, \quad (\text{Ж.14})$$

становить [173]:

$$W_{c\phi} = \frac{Q}{F_{\kappa} \cdot 3600}. \quad (\text{Ж.15})$$

Робочий об'єм магнітного відстійника з урахуванням коефіцієнта запасу продуктивності, який для апаратів з внутрішніми пристроями без частин, що рухаються, працюючих при низьких (середніх) температурах і без тиску, приймається рівним $\alpha = 1,1$; коефіцієнту заповнення відстійника $\varphi = 0,8$ [154]:

$$V_{\text{м.в.}} = \alpha \cdot F \cdot h / \varphi. \quad (\text{Ж.16})$$

Діаметр підвідних та відвідних патрубків [173]:

$$D_y = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot 3600 \cdot W}}. \quad (\text{Ж.17})$$

Товщини стінки відстійника [155]:

$$S = \frac{PD}{2[\sigma]\varphi - P} + C, \quad (\text{Ж.18})$$

де D – внутрішній еквівалентний діаметр апарата, мм; P – тиск всередині апарату, Па; $[\sigma]$ – допустима напруженість, Па (для конструктивного матеріалу, МПа); φ – коефіцієнт міцності зварного шва; C – добавка на корозію (приймається рівною 2 мм).

Продовж. дод. Ж

Тиск всередині відстійника Р з урахуванням гідростатичного тиску Р_г, Па:

$$P = P_p + P_g = P_p + \rho_c \cdot g \cdot H, \quad (\text{Ж.19})$$

де Р_р – робочий тиск, Па; Р_г – гідростатичний тиск, Па; ρ_с – густина суспензії стічна вода – магнітний сорбент, кг/м³.

Товщина днища і кришки відстійника [174]:

$$S = K \cdot D \sqrt{\frac{P}{[\sigma] \varphi}} + C, \quad (\text{Ж.20})$$

де К – коефіцієнт, що залежить від способу закріплення.

Підбір параметрів магніту. Основна сила, що діє на частинку в магнітному відстійнику – гравітаційна, з урахуванням архімедової сили [175]:

$$F_A = (\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g, \quad (\text{Ж.21})$$

де ρ – густина тіла, кг/м³; ρ_р – густина середовища, кг/м³; g – прискорення вільного падіння, м/с².

Крім неї при наявності магнітного поля, на частинку діють і магнітні сили – осадження і взаємного притягання [175]:

$$F_m = \mu_0 \cdot \chi \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dl}, \quad (\text{Ж.22})$$

де μ₀ – магнітна постійна, μ₀ = 4·π·10⁻⁷, Гн/м; χ – магнітна сприйнятливість, кг⁻¹; V – об'єм частинки, м³; H, dH/dl – напруженість магнітного поля і його зміна в напрямку руху частинки, відповідно, А/м і А/м².

Однак магнітні сили не тільки притягують магнітні частинки до зон з найбільшою напруженістю поля, але служать і для їхньої коагуляції. Під дією магнітних (кулонівських) сил частинки збільшується, утворюючи флокули [175]:

$$F_k = \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2}, \quad (\text{Ж.23})$$

де М – «магнітна маса» частинок, м²·кг/с²·А; μ_с – магнітна проникність середовища, в якому знаходяться частинки, Гн/м; R – відстань між частинками, м.

Продовж. дод. Ж

Гравітаційним силам осадження і силам магнітного поля протидіє сила опору середовища, яка для частинок сферичної форми розраховується за формулою [175]:

$$F_d = 3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U, \quad (\text{Ж.24})$$

де η – динамічна в'язкість середовища, Па·с; d_d – діаметр сферичної частинки, м; U – швидкість руху суцільної фази, м/с.

На рисунку 6.5 зображено базові сили, які діють на частинку в момент осадження; відповідно до цього, баланс сил, що забезпечують процес магнітної сепарації [175]:

$$F_A + F_m + F_\kappa = F_d, \quad (\text{Ж.25})$$

$$(\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g + \mu_0 \cdot \chi \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dl} + \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2} = 3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U, \quad (\text{Ж.26})$$

$$\mu_0 \cdot \chi \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dl} = (3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U - (\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g - \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2}), \quad (\text{Ж.27})$$

$$\mu_0 \cdot \chi \cdot V \cdot \int_0^H H \cdot dH = (3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U - (\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g - \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2}) \int_0^L dl, \quad (\text{Ж.28})$$

$$\mu_0 \cdot \chi \cdot V \cdot \frac{H^2}{2} = (3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U - (\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g - \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2}) L, \quad (\text{Ж.29})$$

звідси напруженість магнітного поля, необхідна для осадження відпрацьованого МС становить:

$$H = \sqrt{(3\pi \cdot \eta \cdot d_d \cdot U - (\rho - \rho_p) \cdot V \cdot g - \frac{4\pi \cdot M^2}{\mu_0 \cdot \mu_c \cdot R^2}) \cdot \frac{2L}{\mu_0 \cdot \chi \cdot V}}. \quad (\text{Ж.30})$$

Магнітна індукція розраховується за формулою:

$$B = \mu \cdot H, \quad (\text{Ж.31})$$

де μ – магнітна проникність матеріалу, Гн/м.

Продовж. дод. Ж

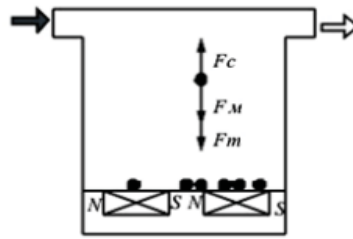


Рис. Ж.1 Баланс сил, що діють на частинку МС.

Постійні магніти, необхідні для створення магнітного поля напруженістю H (кА/м) та індукцією B (Т), обираються відповідно до кривих розмагнічування (Додаток 5, рисунок 2).

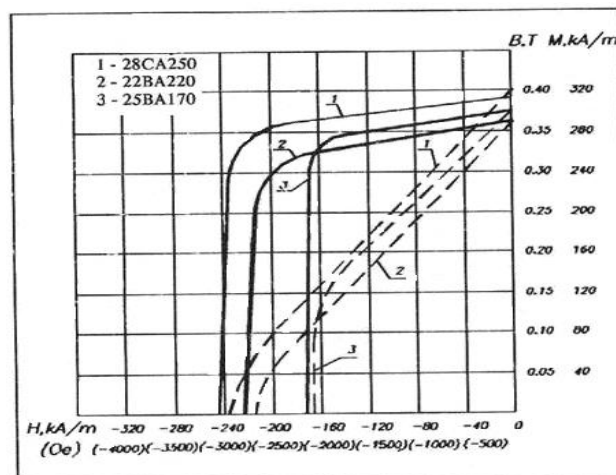


Рис. Ж.2 Криві розмагнічування типових марок феритів.

Розрахунок та вибір електромагніта пропонується здійснювати за наступним алгоритмом. Для розрахунку допустимої сили струму вибрано провід із поперечним перерізом 1 мм^2 , допустима для нього сила струму, виходячи з мінімального її значення щільності [176]:

$$I = 5 \cdot S_{\text{пр}}, \quad (\text{Ж.32})$$

де I – допустима сила струму, А; $S_{\text{пр}}$ – площа поперечного перерізу проводу, мм^2 .

Загальна довжина проводу $l_{\text{пр}}$ буде дорівнювати [176]:

Продовж. дод. Ж

$$l_{np} = \frac{R \cdot S_{np}}{\rho} = \frac{U \cdot S_{np}}{I \cdot \rho}, \quad (\text{Ж.33})$$

де U – напруга джерела живлення, В; R – опір обмотки, Ом; I – допустима сила струму, А; S_{np} – площа поперечного перерізу проводу, м^2 ; ρ – питомий опір обмотки, $(\text{Ом} \cdot \text{м}^2)/\text{м}$.

Обчислення кількості шарів (рядів) дроту, що вміщається в осердя [176]:

$$n_{cl} = \frac{a - \delta_i}{d_{np} + 0,02}, \quad (\text{Ж.34})$$

де a – глибина виймки в осерді, мм; δ_i – товщина шару ізоляції між сердечником і обмоткою, мм; d_{np} – товщина проводу, покритого шаром ізоляції мм.

Радіус найменшого витка обмотки [176]:

$$r_{min} = r_c + \delta_i + r_{np}, \quad (\text{Ж.35})$$

де r_c – радіус сердечника електромагніту, мм; δ_i – товщина шару ізоляції між сердечником і обмоткою, мм; r_{np} – радіус проводу з ізоляцією, мм.

Радіус найбільшого витка [176]:

$$r_{max} = r_{min} + (d_{np} + 0,02) \cdot (n_{cl} - 1). \quad (\text{Ж.36})$$

Радіус середнього витка:

$$r_{cp} = \frac{r_{max} + r_{min}}{2}. \quad (\text{Ж.37})$$

Довжина середнього витка буде дорівнювати [176]:

$$l_{cp} = 2 \cdot \pi \cdot r_{cp}. \quad (\text{Ж.38})$$

Визначення загального числа витків дроту:

$$\omega = \frac{l_{np}}{l_{cp}}. \quad (\text{Ж.39})$$

Кількість витків дроту в одному шарі [176]:

$$\omega_{cp} = \frac{\omega}{n_{np}}. \quad (\text{Ж.40})$$

Продовж. дод. Ж

За розрахованою величиною магнітної індукції (формула 31) магнітного поля, необхідного для осадження магнітних сорбентів згідно кривих намагнічування, наведених на рисунку 3 Додаток 5, визначається напруженість магнітного поля, створюваного обмоткою.

Визначення сили струму в обмотці [176]:

$$I = \frac{H \cdot l_{np}}{\omega} \quad (Ж.41)$$

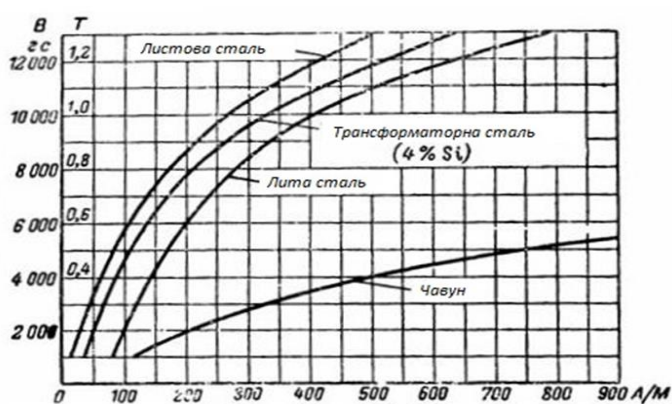


Рис. Ж. 3 Криві намагнічування обмотки електромагнітів.

Вибір постійного магніту або електромагніту здійснюється за розрахованими характеристиками згідно електронних каталогів, доступних за посиланнями [177] та [178], відповідно.

Хроматографічний аналіз зразків цегли

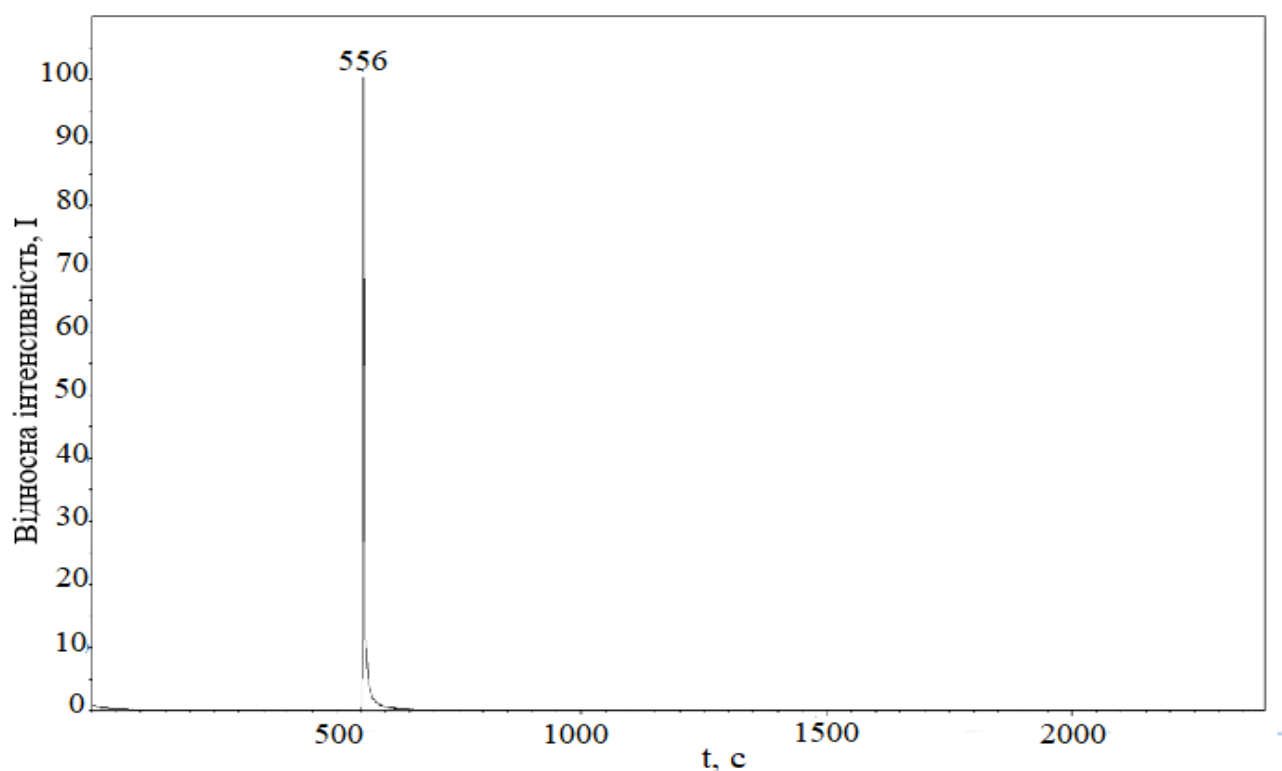


Рис. К.1 Спектр цегли, що містить шлам очищення модельного розчину конго червонго

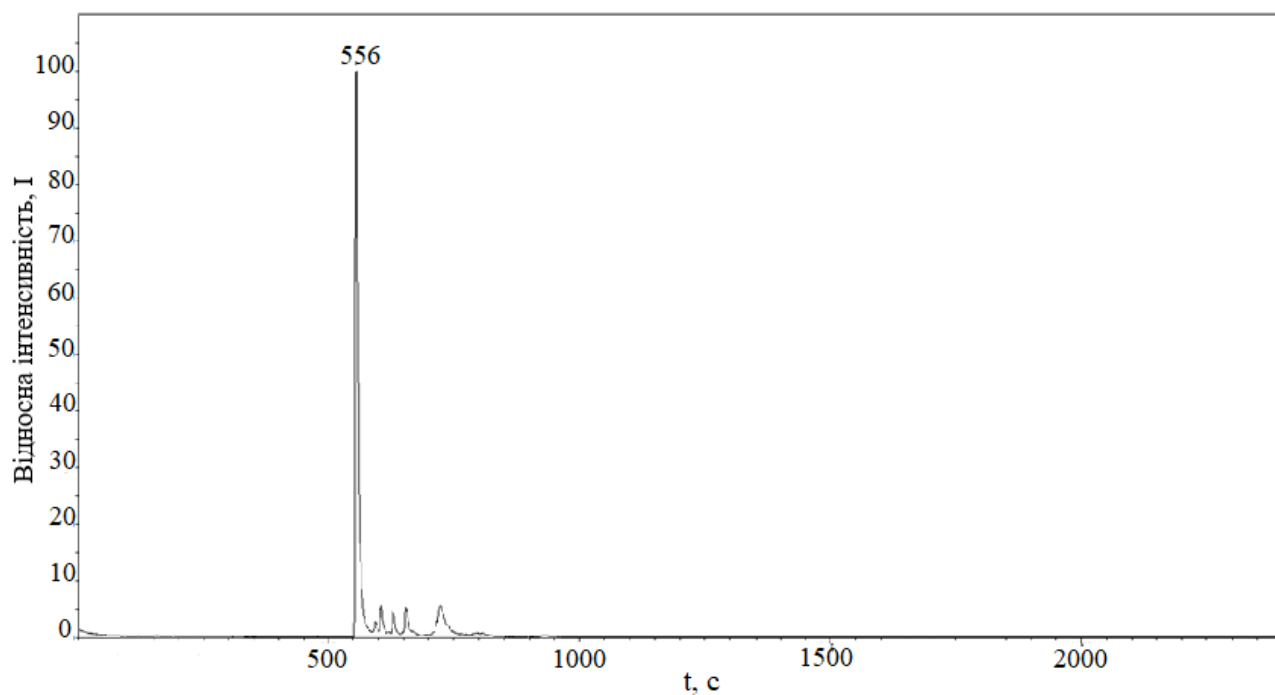


Рис. К.2 Спектр цегли, що містить шлам очищення модельного розчину додецилбензенсульфонату натрію

Список публікацій здобувача

1. Михайленко Н. О., Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13–20. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, підготовка статті).
2. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Research bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”*. 2015. № 6. С. 109–114. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, підготовка статті).
3. Макаrchук О.В., Донцова Т.А. Сорбційне вилучення барвників з води нанокomпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології*. 2015. № 2(17). С. 62–72. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).
4. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale research letters*. 2016. № 11:161. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).
5. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*. 2016. № 2. С. 1–9. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів та підготовка статті).
6. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical bulletin*. 2016. № 5(12). С. 515–523. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, аналіз експериментальних даних та підготовка статті).
7. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies*. 2016. № 13. С. 121–130.

(Особистий внесок здобувача – робота над експериментальною частиною, аналіз отриманих результатів, підготовка статті).

8. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции поллютантов различного генезиса магнитным наноккомпозитом. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение*. 2017. № 2017/4(112). С. 22–27. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).

9. Makarchuk O., Dontsova T., Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. № 2017. С. 1–7. (Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, обговорення результатів, підготовка статті).

10. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Perekos A.E. (Chapter 54: Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base. *Springer book “Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applicationns”*. 2017. № 195. С. 705–719. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз результатів, підготовка статті).

11. Makarchuk O., Dontsova T., Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *IEEE*. 2017. С. 263–268. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень, аналіз результатів, підготовка статті).

12. Магнітокерований сорбент на мінеральній основі: пат. 91147 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макаrchук О.В., Співак В.В., Астрелін І.М. № u 201315541; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).

13. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 України: МПК(2006) C02F 1/28. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Співак В. В. № u 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка технології, проведення експериментальних досліджень, підготовка патенту).

14. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 України: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. Макаrchук О.В., Співак В.В., Донцова Т. А. № u 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, експерименти, патентний пошук та оформлення патенту).

15. Магнітний відстійник: пат. 119810 України: МПК(2006) B03C 1/03; МПК(2006) B03C 1/08. Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Мікульонок І.О. № u 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача – патентний пошук та розрахунок параметрів конструкції, оформлення патенту).

16. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 України: МПК(2006.01) B01J 20/02; МПК(2006.01) C01G49/08. Квашук В.В., Макаrchук О.В., Донцова Т.А., Куліков Л.М. № u 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – розробка способу синтезу, проведення досліджень).

17. Makarchuk O., Dontsova T. Removal of spent nanocomposites sorbents by magnetic separation. *Nano Research & Applications*. 2018. № 4. С. 1-7. (Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів, аналіз експериментальних даних, підготовка статті).

18. Макаrchук О.В., Співак В.В. Процес очищення стічних вод від фенолу методом адсорбції на сапоніті. Матеріали IV Міжнародної (VI Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 4-6 квітня 2012 р. К., 2012. С. 270.

19. Співак В.В., Астрелін І.М., Макаrchук О.В., Гаращенко В.І. Магнітокерована сорбція полютантів сапонітом з водного середовища. *Хімічна технологія: наука та виробництво*: матеріали I Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шостка, 7-9 листопада 2012 р. Шостка, 2012. С. 53.

20. Макаrchук О.В., Співак В.В. Очищення стічних вод від фенолу магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Екологія. Людина*.

Суспільство: матеріали XV Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 26-30 вересня 2012 р. К., 2012. С. 42–44.

21. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі. Матеріали V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 9-11 квітня 2014 р. К., 2014. С. 188.

22. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали II Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 8-11 жовтня 2014 р. К., 2014. С. 120–122.

23. Макарчук О.В., Співак В.В., Донцова Т.А. Синтез магнітокерованих сорбентів на основі сапоніту для водоочищення. *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво*: матеріали II Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шотка, 27-29 листопада 2014 р. Шотка, 2014. С. 106–107.

24. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод від барвників магнітокерованим сорбентом на основі сапоніту. *Хімія і сучасні технології*: матеріали VII Міжнародної наук.-тех. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених, м. Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. С. 57–58.

25. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposition magnetic mineral adsorption materials. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 3rd International research and practice Conference*, c. Lviv, 26-29 august 2015 year. Lviv, 2015. P. 136.

26. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Видалення барвників з води магнітними композитами на основі сапоніту та магнетиту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: матеріали III Міжнародної наук.-практ. конф., м. Київ, 28-30 грудня 2015 р. К., 2015. Р. 134–136.

27. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies*: materials of II Ukrainian-Polish scientific conference, c. Kiev, 2-4 december 2015 year. Kyiv, 2015. P. 56.

28. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *WaterLand-2016: materials of 1-st International scientific conference*, c. Kaunas, 6-12 june 2016 year. Kaunas, 2016. P. 25.
29. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Створення магнітних сорбентів на мінеральній основі для очищення стічних вод від органічних поллютантів. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 175–176.
30. Квашук В.В., Макарчук О.В. Адсорбційна очистка відпрацьованого масла магнітокерованими глинистими сорбентами. Матеріали VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20-22 квітня 2016 р. К., 2016. С. 52.
31. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents in processes of water treatment. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 4th International research and practice Conference*, c. Lviv, 24-27 august 2016 year. Lviv, 2016. P. 157.
32. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Nanocomposite magnetic mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nanotechnologies: materials of 4th International Conference*, c. Tbilisi, 24-27 october 2016 year. Tbilisi, 2016. P. 138.
33. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for anionic surfactants removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects: materials of IV International Scientific and Technical Conference*, c. Kiev, 26-28 october 2016 year. Kyiv, 2016. P. 36–38.
34. Квашук В.В., Макарчук О.В. Адсорбційне очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композитами на основі палигорськиту. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної наук.-практ. конф.*, м. Київ, 26-28 жовтня 2016 р. К., 2016. С. 120–121.
35. Макарчук О.В., Кримець Г. В. Очистка відпрацьованого масла магнітокерованими сорбентами. *Хімічна технологія: наука, економіка та*

виробництво: матеріали III Міжнародної наук.-тех. конф., м. Шостка, 23-25 листопада 2016 р. Шостка, 2016. С. 78.

36. Макарчук О.В., Донцова Т.А., Концевой А.Л. Анализ статистики и динамики адсорбции анионного ПАВ магнитным нанокompозитом. *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф., м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 24–26.*

37. Квашук В.В., Макарчук О.В., Донцова Т.А. (2017). Сорбційні властивості композиційних сорбентів Сапоніт- Fe_3O_4 - MoS_2 . *Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали II Всеукраїнська наук.-метод. Конф., м. Суми, 20 квітня 2017 р. Суми, 2017. С. 8.*

38. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення стічних вод текстильних підприємств магнітними композиційними сорбентами. *Хімія та сучасні технології: матеріали VIII Міжнародна наук.-тех. конф., м. Дніпро, 26-28 квітня 2017 р. Дніпро, 2017. Р. 127–128.*

39. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents. *Nanotechnology and Nanomaterials: materials of 5th International research and practice Conference, с. Chernivtsi, 23-23 august 2017 year. Chernivtsi, 2017. P. 205.*

40. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Magnetic composite mineral sorbents for polyphosphates removal from wastewater. *Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects: materials of V International Scientific and Technical Conference, с. Kyiv, 26-27 october 2017 year. Kyiv, 2017. P. 41–43.*

41. Makarchuk O., Dontsova T., Kulikov L., Kvashuk V. Magnetic sorbent for malachite green removal from aqueous solutions. *Membrane and Sorption processes and technologies: materials of III Ukrainian-Polish scientific conference, с. Kyiv, 12-14 december 2017 year. Kyiv, 2017. P. 173.*

42. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Очищення біодизельного палива магнітним нанокompозиційним сорбентом на мінеральній основі. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 7–8.

43. Квашук В.В., Макарчук О.В., Донцова Т.А. Наноконпозиційні сорбційні матеріали. Матеріали VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 11-13 квітня 2018 р. К., 2018. С. 17.

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 9-11 квітня 2014 р., форма участі – публікація тез);
2. II Міжнародної науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 8-11 жовтня 2014 р., форма участі – публікація тез);
3. II Міжнародної науково-технологічна конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шотка, 27-29 листопада 2014 р., форма участі – публікація тез);
4. VII Міжнародної науково-технологічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 р., форма участі – публікація тез);
5. 3rd International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Lviv, 26-29 august 2015 year, форма участі – публікація тез);
6. III Міжнародної науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 28-30 грудня 2015 р., форма участі – публікація тез);
7. II Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption processes and technologies» (Kiev, 2-4 december 2015 year, форма участі – публікація тез);
8. 1-st International scientific conference «WaterLand-2016» (Kaunas, 6-12 june 2016 year, форма участі – публікація тез);

9. VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 20-22 квітня 2016 р., форма участі – публікація тез);
10. 4th International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Lviv, 24-27 august 2016 year, форма участі – публікація тез);
11. 4th International Conference «Nanotechnologies» (Tbilisi, 24-27 october 2016 year, форма участі – публікація тез);
12. IV International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects» (Kiev, 26-28 october 2016 year, форма участі – публікація тез);
13. III Міжнародної науково-технологічна конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» (Шотка, 23-25 листопада 2016 р., форма участі – публікація тез);
14. II Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» (Суми, 20 квітня 2017 р., форма участі – публікація тез);
15. VIII Міжнародної науково-технологічна конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (Дніпро, 26-28 квітня 2017 р., форма участі – публікація тез);
16. 5th International research and practice Conference «*Nanotechnology and Nanomaterials*» (Chernivtsi, 23-23 august 2017 year, форма участі – публікація тез);
17. V International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, Applied and Industrial aspects» (Kiev, 26-27 october 2017 year, форма участі – публікація тез);
18. III Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and Sorption processes and technologies» (Kiev, 12-14 december 2017 year, форма участі – публікація тез);
19. VII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 11-13 квітня 2018 р., форма участі – публікація тез).

Додаток М

Акти випробувань та впроваджень

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

НТУУ



Ільченко М.Ю.

20 15 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

ТОВ «Сервісний центр регенерації

масел»

Закревський В.О.)

сервіс 20 15 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

дослідного зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» для утилізації ХЗЗР

Ми, що нижче підписалися, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) професор, д.т.н. Астрелін І.М.; магістрант Макаrchук О. В.; доцент, к.х.н. Донцова Т. А.; асистент, к.т.н. Кримець Г. В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») та начальник дільниці Гаєв П.В. склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження технології утилізації хімічного засобу захисту рослин (ХЗЗР), з використанням промислового зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» (10 кг). Очищенню підлягали водні суспензії ХЗЗР, що містили 100 мг/дм^3 , $100 \text{ мг/дм}^3 + 0,5 \text{ г гербіциду}$, $100 \text{ мг/дм}^3 + 1 \text{ г ХЗЗР}$.

Технологія утилізації полягала у введенні до забрудненої суспензії 10 г/дм^3 попередньо просушеної та подрібненої сапонітової глини з витримкою в апараті з мішалкою протягом 60 хв з наступною фільтрацією на нутч-фільтрі; формуванні пластичним формуванням керамічних виробів ($\omega=20 \%$, $P=2 \text{ МПа}$), при додаванні до формувальної маси $5 \% \text{ мас.}$ відпрацьованого сапонітового сорбенту; просушуванні при 400°C та прокалюванні при 1000°C керамічних виробів.

За результатами хроматографії з масдетектором (GS-MS) залишкового вмісту ХЗЗР та органічних сполук у випалених керамічних виробках не виявлено. В результаті обробки суспензій сорбентом «Сапоніт» досягнуто 100 %-ий ступінь утилізації ХЗЗР.

За даною технологією оброблено 100 м^3 суспензії ХЗЗР. Як показати результати випробування дослідного зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» та його впровадження за вище вказаною технологією, характеристики утилізації ХЗЗР доведені до показників, що відповідають його 100 %-ому знешкодженню.

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія сорбенту – «Сапоніт», впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для знешкодження водних суспензій ХЗЗР.

Від ТОВ «Сервісний центр регенерації масел»

(Гаєв П.В.)

Від НТУУ «КПІ»

І. М. Астрелін
О. В. Макаrchук
Т. А. Донцова
Г. В. Кримець

І. М. Астрелін

О. В. Макаrchук

Т. А. Донцова

Г. В. Кримець

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан
хіміко-технологічного факультету
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Астрелін І. М.

«22» березня 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
ТОВ «Бетон Комплекс»

 Гвоздарьов Є. Б.

«21» березня 2017 р.

АКТ ВИПРОБУВАНЬ

Ми, що нижче підписались, начальник Іноваційно-технологічного центру Попруга П. В., начальник Хімічної лабораторії ІТЦ Співак В. В. від ПБГ «Ковальська» та аспірант Макарчук О. В., доцент Донцова Т. А. від Хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», склали цей акт в тому, що в період з 01.02.2017 по 01.03.2017 на базі Іноваційно-технологічного центру ПБГ «Ковальська» здійснено випробування зразків-кубів бетону B30P4F200W6 при додаванні до формувальної маси 0,2 % клінкерних мінералів CSp7, CP7 та CSd7. Клінкерні мінеральні добавки CSp7, CP7 та CSd7 отримані при прокалюванні (1450 °C) сировинної шихти виробництва цементного клінкеру, що містить шлам відпрацьованих магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7, відповідно, у кількості 7 %. Шлам магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7 одержано в результаті очищення стічних вод, що містили 100 мг/дм³ органічних барвників (Конго червоний, Активний яскраво-блакитний КХ та Малахітовий зелений) та 100 мг/дм³ поверхневоактивних речовин (ПАР: додецилбензенсульфонату натрію та лаурилсульфату натрію).

Лабораторні дослідження були проведенні відповідно до ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками». В результаті випробувань встановлено, що введення до складу сировинної шихти виробництва цементного клінкеру 7 % шламу магнітних мінеральних сорбентів забезпечує підвищення міцності бетону B30P4F200W6 на 1-3 % (таблиця 1).

Таблиця 1 – Результати випробування клінкерних мінералів CSp7, CP7 та CSd7

Показник	Контрольний зразок	З додаванням		
		CSp7	CP7	CP7
$R_{ст}^{3доб}$, МПа	22,27	22,52	22,50	22,44
$R_{ст}^{7доб}$, МПа	29,12	29,76	29,71	29,57
$R_{ст}^{28доб}$, МПа	41,90	43,18	43,09	42,66
$\Delta R^{3доб}$, %	—	1,12	1,03	0,76
$\Delta R^{7доб}$, %	—	2,20	2,03	1,55
$\Delta R^{28доб}$, %	—	3,05	2,83	1,81

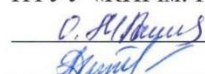
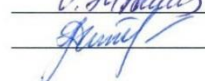
Запропонований спосіб утилізації шламу магнітних мінеральних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7 у формі клінкерних мінеральних добавок для бетону CSp7, CP7 та CSd7 рекомендується як технологічно можливий метод переробки відпрацьованих сорбентів.

Від ІТЦ ПБГ «Ковальська»


Співак В. В.
Попруга П. В.
Хімічна лабораторія
Тел./факс (044) 507-02-47

Від кафедри ТНР і ЗХТ, ХТФ,

НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Макарчук О. В.
 Донцова Т. А.

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан
хіміко-технологічного факультету
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»
Астрелін І.М.
«5» жовтня 2017 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
ТОВ «Бетон Комплекс»
Гвоздарьов Є. Б.
«4» жовтня 2017 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

дослідного зразка-партії клінкерної мінеральної добавки CSr7 для бетону

Ми, що нижче підписалися, начальник Іноваційно-технологічного центру Попруга П. В., начальник Хімічної лабораторії ІТЦ Співак В. В. від ПБГ «Ковальська» та аспірант Макарчук О. В., доцент Донцова Т. А. від Хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування та впровадження у використання клінкерної мінеральної добавки для бетону CSr7. Обсяг партії промислового зразка CSr7 – 50 кг. Витрата CSr7 становила 0,2 % від загальної маси бетонної суміші.

Введення клінкерної мінеральної добавки CSr7 у кількості 5 кг на 1 м³ бетонної суміші реалізувалось безпосередньо в бетонозмішувальному вузлі. Час перемішування бетонної суміші – 3 хвилини. В результаті додавання клінкерної мінеральної добавки CSr7 досягнуто значення міцності бетону, що відповідає міцності контрольного зразка B30P4F200W6 без погіршення реологічних характеристик та технологічності бетонної суміші (таблиця 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики бетону B30P4F200W6

Показник	ОК, см	R _{ст} ^{3доб} , МПа	R _{ст} ^{7доб} , МПа	R _{ст} ^{28доб} , МПа
Контрольний зразок	21,0	22,27	29,12	41,90
Зразок з CSr7	21,0	22,52	29,76	43,18

При додаванні клінкерної мінеральної добавки CSr7 до складу бетонної суміші у кількості 0,2 % випущено 10 м³ бетону B30P4F200W6, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-176:2008 «Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови».

Висновок: вважати, що дослідний промисловий зразок клінкерної мінеральної добавки CSr7 випробувано в умовах виробництва і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для виробництва бетону та бетонних сумішей.

Від ІТЦ ПБГ «Ковальська»



Співак В. В.

Попруга П. В.

Від кафедри ТНР і ЗХТ, ХТФ,

НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

Макарчук О. В.

Донцова Т. А.

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Декан
 хіміко-технологічного факультету
 НТУУ «КПІ»
 Астрелін І.М.
 20 18 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 НТЦ «Укрводбезпека»
 Баранова Г.І.
 20 18 р.

АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

**зразків магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4
для очищення забруднених вод від аніонних ПАР**

Ми, що нижче підписалися, аспірант кафедри ТНР та ЗХТ, Макачук О.В., к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., ст. викладач кафедри ТНР та ЗХТ, Нижник Т.Ю. від Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та к.х.н. завідувача лабораторією Федорова Л.М., головний інженер Майстренко О.В. від Науково-технологічного центру «Укрводбезпека» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразків магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 (всіх по 0,05 кг), що використані для очищення стічних вод (СВ) автомийки «Інтекс». Очищенню підлягала стічна вода, що містила 431,3 мг/дм³ (збірник стічних вод) та 355,8 мг/дм³ (після флотажного очищення) аніонної ПАР лаурилсульфату натрію.

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої стічної води зразку сорбенту в кількості 15 г на дм³ та інтенсивному перемішуванні протягом однієї години. Видалення відпрацьованих сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 реалізувалось методом магнітної сепарації. В результаті обробки забрудненої води досягнуто залишкову концентрацію лаурилсульфату натрію, що представлено в табл.

Таблиця – Концентраційні характеристики води

Сорбент	MCSp-7	MCP-7	MCSd-4
Концентрація ПАР в СВ зі збірника, мг/дм ³		431,3	
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм ³	7,3	7,5	8,1
Концентрація ПАР в СВ після флотажі, мг/дм ³		355,8	
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм ³	3,7	3,9	4,2
Допустима концентрація аніонної ПАР у воді, мг/дм ³		20,0	

За даною схемою було оброблено 10 дм³ забрудненої води. Як показали результати випробування дослідних зразків магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 характеристики очищеної води за вмістом аніонних ПАР доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у міську каналізацію.

Висновок: вважати, що дослідні зразки магнітних наноконпозиційних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd-4 випробувано в умовах наближених до промислового застосування і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних полутантів, зокрема аніонних ПАР.

Від НТЦ «Укрводбезпека»
 Федорова Л.Н.
 Майстренко О.В.

Від НТУУ «КПІ»
 О.В. Макачук
 Т.А. Донцова
 Т.Ю. Нижник

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан
хіміко-технологічного факультету
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Астрелін І.М.
«13» *жовтня* 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
ПП «Кансталь»

Душкевич С.Г.
«14» *жовтня* 2017 р.

АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення забруднених стічних вод міста Хмельницького

Ми, що нижче підписалися, аспірант Макачук О. В., к.х.н., доцент Донцова Т. А. від кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Колков О. П., представник від ПП «Кансталь» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини, що використаний для очищення забруднених стічних вод (дві проби води) міста Хмельницького (таблиця 1).

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої стічної води сорбенту на основі сапонітової глини у кількості 0,2 г на 1 дм³ стічних вод (200 г на 1 м³) з наступним фільтруванням. Час контакту води з сорбентом складав 60 хвилин. В результаті обробки стічних води досягнуто залишкової концентрації забруднювачів, що відповідає «Правилам приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України» (Постанова державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України № 37 від 19.02.2002, колонка А, таблиця 1) та «Правилам приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Розпорядження київської міської державної адміністрації № 1879 від 12.20.2011, колонка Б, таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика якості води

Поллютант	Концентрація поллютанту до очищення, С _{поч} , мг/дм ³		Концентрація поллютанту після очищення, С _{кінц} , мг/дм ³		Вимоги за нормативними документами, мг/дм ³	
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	А*	Б*
Завислі речовини	413,0	30,0	14,0	2,0	500,0	500,0
Реакція рН	7,35	8,73	7,02	7,54	6,5-9,0	6,5-9,0
ХСК (перманганатна окиснюваність)	495,05	156,86	233,0	48,0	500,0	500,0
Нафтопродукти	4,70	1,09	0,37	0,11	20,0	4,5
Азот амонійний	26,52	1,46	10,81	0,64	30,0	20,0
Нітрати	0,63	2,5	0,55	2,29	45,0	45,0
Нітроти	0,25	0,10	0,20	0,08	3,3	3,3
Хлориди	252,71	17,55	214,06	16,83	350,0	240,0
Фосфати	6,50	2,68	2,79	1,33	10,0	8,0
Залізо	1,75	0,30	0,04	0,07	2,5	2,0
Поверхнево активні речовини	0,44	0,21	0,38	0,17	20,0	20,0

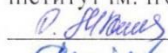

*Див. текст вище.

Продовж. дод. М

За даною технологією очищення оброблено по 5 дм³ забрудненої води Проби №1 та Проби №2. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту на основі сапоніту, характеристики стічної води доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись як у міську каналізацію, так і до водних об'єктів.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту на основі сапоніту випробувано в умовах наближених до функціонування промислових очисних споруд і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних та неорганічних поллютантів.

Від кафедри ТНР і ЗХТ
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського»

О. В. Макарчук

Т. А. Донцова

Від ПП «Кансталь»



О. П. Колков

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан

хіміко-технологічного факультету

Національного технічного університету України

«Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського»

Астрелін І.М.

«13» жовтня 2017 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ПП «Кансталь»



Душкевич С.Г.

«14» жовтня 2017 р.

АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення питної води міста Хмельницького

Ми, що нижче підписалися, аспірант Макачук О. В., к.х.н., доцент Донцова Т. А. від кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Колков О. П. представник від ПП «Кансталь» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини, що використаний для очищення питної води (дві проби води) міста Хмельницького (таблиця 1).

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої води сорбенту на основі сапонітової глини у кількості 0,1 г на 1 дм³ води (100 г на 1 м³) з наступним фільтруванням. Час контакту води з сорбентом складав 60 хвилин. В результаті обробки стічних води досягнуто залишкову концентрацію забруднювачів, що відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» (таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика якості питної води

Поллютант	Концентрація поллютанту до очищення, С _{поч}		Концентрація поллютанту після очищення, С _{кінц}		ГДК згідно ДСТУ 7525:2014
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	
1	2	3	4	5	6
Запах при 20°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Запах при 60°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Кольоровість, градуси	9,33	7,50	8,82	6,55	20
Смак та присмак, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Мутність, нок	0,89	1,22	0,15	0,07	2,6
Сухий залишок, мг/дм ³	510,0	560,0	450,0	495,0	1000
Жорсткість, ммоль/дм ³	7,4	8,3	6,0	6,2	7
Водневий показник рН	7,0	7,48	7,04	7,15	6,5-8,5
ХСК (перманганатна окиснюваність), мгО ₂ /дм ³	2,0	2,4	1,5	1,8	2
Амоній, мг/дм ³	1,9	2,2	0,37	0,40	0,5
Нітрати, мг/дм ³	6,02	8,55	6,00	8,52	50,0
Нітроти, мг/дм ³	0,20	0,49	0,16	0,31	0,5
Хлориди, мг/дм ³	10,00	14,50	9,98	14,50	250
Сульфати, мг/дм ³	72,84	63,20	71,95	63,04	250,0
Марганець, мг/дм ³	0,17	0,25	0,02	0,02	0,05
Мідь, мг/дм ³	0,03	0,03	0,01	0,01	1,0
Свинець, мг/дм ³	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Нікель, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

Продовж. дод. М

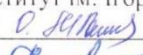

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Залізо, мг/дм ³	0,22	0,36	0,02	0,05	0,2
Ртуть, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Нафтопродукти, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
Поверхнево активні речовини, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

За даною технологією очищення оброблено по 5 дм³ забрудненої води Проби №1 та Проби №2. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту на основі сапоніту, характеристики питної води доведені до показників, що відповідають ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості».

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту на основі сапоніту, випробуваний в умовах наближених до функціонування промислових об'єктів водопідготовки, забезпечує очищення води за всіма нормованими показниками до допустимих значень, тому може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження для очищення питної води від органічних та неорганічних полутантів.

Від кафедри ТНР і ЗХТ
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського»

 О. В. Макарчук
 Т. А. Донцова

Від ПП «Кансталь»



О. П. Колков

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського
Астрелін І.М.

«___» _____ 20__ р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор
ТОВ «ЛІТО»
Любімов Є.Ф.
20__ р.

АКТ

ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразків магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7
для зниження кислотності олив

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., асистент кафедри ТНР та ЗХТ Крimeць Г. В., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Макарчук О.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ імені Ігоря Сікорського) та директор Любімов Є.Ф., експерт-технолог Гнатко В.І. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразку магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 (1,2 кг), що використаний для зниження кислотності (кислотного числа, мг КОН на 1 г масла) турбінних, гідравлічних та моторних олив. Очищенню підлягали: турбінні ТП22 та ОМТІ, гідравлічна НLP46, моторна 10W40 оливи.

Технологія очищення полягала у двократному пропусканні забрудненої оливи через колонку, завантажену сорбентом в розрахунку 30 г MCSp-7 на 100 г оливи. В результаті обробки забрудненої оливи досягнуто залишкову кислотність, що представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристика кислотності олив

Олива	Кислотне число до очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 1-го циклу очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 2-го циклу очищення, мгКОН/г
Турбінна олива ТП22	1,62	0,15	0,04
Турбінна олива ОМТІ	5,53	4,63	4,10
Гідравлічна олива НLP46	4,40	1,93	0,71
Моторна олива 10W40	0,79	0,50	0,10

За даною схемою оброблено по 1 кг забруднених турбінних ТП22 та ОМТІ, гідравлічної НLP46 і моторної 10W40 олив. Як показали результати випробування дослідного зразку магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 показник кислотного числа знижено мінімум на 25 %, у випадку очищення турбінної оливи ТП22 – на 98 % і доведено до значення, що відповідає вимогам ГОСТ 9972-74 «Оливи нафтові турбінні з присадками» (менше 0,05 мгКОН/г).

Висновок: вважати, що дослідний зразок магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 випробувано в умовах наближених до промислового застосування і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення турбінних, гідравлічних та моторних олив з метою зниження кислотності.

Від ТОВ «ЛІТО»

Любімов Є.Ф.

Гнатко В.І.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

Т.А. Донцова

Г.В. Крimeць

О.В. Макарчук

Продовж. дод. М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Декан
хіміко-технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Астрелін І.М.
«__» ____ 20__ р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор
ТОВ «ЛІТО»
 Любимов Є.Ф.
«__» ____ 20__ р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
дослідного зразка – партії магнітного нанокompозиційного сорбенту –
MCSp-7 для зниження кислотності турбінної оливи ТП22 Миколаївської ТЕС

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., асистент ТНР та ЗХТ Кримець Г.В., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Макачук О.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Любимов Є.Ф. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження технології очищення турбінної оливи ТП22 Миколаївської ТЕС з метою зниження кислотності (кислотного числа, мг КОН на 1 г масла) з використанням промислового зразка – магнітного нанокompозиційного сорбенту – MCSp-7 (30 кг). Очищенню підлягала турбінна олива ТП 22 з показником кислотності 0,162 мгКОН/г.

Технологія очищення полягала у двократному пропусканні забрудненої оливи через колонку, завантажену сорбентом в розрахунку 0,3 кг MCSp-7 на 1 кг оливи. В результаті обробки забрудненої оливи досягнуто 98 % ступеня зниження кислотності (таблиця 1).




Таблиця 1 – Характеристика кислотності турбінної оливи ТП22

Олива	Кислотне число до очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 1-го циклу очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 2-го циклу очищення, мгКОН/г
Турбінна олива ТП22	0,162	0,105	0,04

За даною технологією оброблено 100 кг забрудненої оливи ТП22. Як показали результати випробування дослідного зразка – партії магнітного нанокompозиційного сорбенту – MCSp-7 та його впровадження за вище вказаною технологією, характеристики очищеної оливи за показником кислотного числа доведені до значення, що відповідають вимогам ГОСТ 9972-74 «Оливи нафтові турбінні з присадками» (менше 0,05 мгКОН/г).

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія магнітного нанокompозиційного сорбенту – MCSp-7, впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для очищення забруднених олив з метою зниження кислотності.

Від ТОВ «ЛІТО»
 Любимов Є.Ф.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського
 Т.А. Донцова
 Г.В. Кримець
 О.В. Макачук